

SÉRIE A, N° 884

N° D'ORDRE :

908

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JEAN GAITTET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE PAR
IRRADIATION DANS LES NEUTRONS DE L'ALU-
MINIUM ET DU FER DE TRÈS HAUTE PURETÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
P. SOUCHAY.....	} <i>Examineurs.</i>
A. MICHEL.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



SÉRIE A, N° 884

N° D'ORDRE :

908

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JEAN GAITTET

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE PAR
IRRADIATION DANS LES NEUTRONS DE L'ALU-
MINIUM ET DU FER DE TRÈS HAUTE PURETÉ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
P. SOUCHAY.....	} <i>Examineurs.</i>
A. MICHEL.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PREVANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie générale.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	HOCART	T	Minéralogie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (option) (Orsay).
MONNIER	T	Physiologie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des prob. et physique math.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHRUSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GÉLOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	DESTIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
TRELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (Suite)

SCHATZMANN.		Astrophysique.	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	VILLE	T Économétrie.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	WILLEMART	Chimie (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	FREYMANN	T Physique générale.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	GUINCHET	T Biologie végétale (Orsay).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	M ^{me} JOSIEN	T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Électrotechn. générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BRUSSET		Chimie minérale.	ARNOULT	T Électronique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DELANGÉ	T Mathématiques (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY ..		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (M.G.P.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	G. LUCAS	T Géologie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	ALLARD	Chimie physique.
M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques.	BERTHELOT	Physique nucléaire et radioactivité.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BRICARD	Météorologie et physique de l'atmosphère.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psycho-physiologie.
COTTE	T	Physique (Orsay).	FRIEDEL	Physique des solides.
J. E. DUBOIS ..	T	Chimie organique.	M. JULIA	Étude des molécules organiques complexes.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	LENDER	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL ..	T	Chimie (S.P.C.N.).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
OLMER	T	Énergétique générale.	M ^{me} QUINTIN	Électrochimie.
ROUAULT	T	Physique générale.	MONOT	T Chimie du métabolisme.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	BENOIT	T Physiologie animale.
BARCHIEWITZ		Chimie physique.	DE FOSSEL	T Analyse numérique.
BROSSEL		Physique atomique.	CHARLOT	T Chimie analytique.
RUSEN		Physiologie comparée.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).		
CASTAING		Physique générale.		
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.		
MOYSE		Physiol. vég. (Orsay).		
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).		
POSSOMPES		Zoologie.		
PULLMANN		Chimie théorique.		

Secrétaire Général Ch. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry, qui nous a donné les possibilités de réaliser cette thèse.

Que M. Ph. Albert, Maître de Recherches au C. N. R. S., Chef de Service au Centre d'Études de Chimie Métallurgique, qui a dirigé nos recherches, trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné.

Nous tenons à remercier M. Moreau, Sous-Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique, nos collègues de Laboratoire, MM. Montariol et Dimitrov, et tout particulièrement Mlles Lœillot et Magnenet ainsi que M. Deschamps, Chimistes au Laboratoire, pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la réalisation des essais synthétiques et des analyses.

Nous ne saurions oublier M. Lévêque, Chef de Service des Radio-éléments Artificiels au Commissariat à l'Énergie Atomique, ainsi que M. May qui ont mis à notre disposition le Spectromètre γ à 100 canaux avec lequel nous avons pu effectuer de nombreuses mesures.

CONTRIBUTION A L'ANALYSE SYSTÉMATIQUE PAR IRRADIATION DANS LES NEUTRONS DE L'ALUMINIUM ET DU FER DE TRÈS HAUTE PURETÉ (*)

Par JEAN GAITTET

INTRODUCTION

La méthode de purification dite de la « zone fondue » permet d'obtenir des métaux de très haute pureté où les impuretés ne sont présentes qu'à des teneurs de l'ordre de la partie par million (ou p.p.m.) et même d'un centième de partie par million (10^{-8}). Ces métaux de très haute pureté sont préparés en petites quantités et les différentes études, physique, chimique, métallographique, etc. effectuées sur ces métaux laissent peu de métal disponible pour doser le plus grand nombre possible d'impuretés, ce qui est nécessaire si l'on veut estimer le titre réel de ces métaux.

Ces trois conditions : très faible concentration en impuretés, quantité limitée de métal disponible, nécessité de doser le maximum d'impuretés, posent un problème d'analyse : doser de la façon la plus sensible le plus grand nombre d'impuretés sur une même prise d'essai.

Nous avons donc développé la méthode d'analyse par activation employée au Laboratoire du Professeur Chaudron à Vitry (1), méthode qui consiste à séparer chimiquement les radioisotopes créés par bombardement neutronique. Après séparation, la radioactivité de ces radioisotopes est mesurée et comparée à celle d'étalons. Nous avons donc trois critères d'identification : la séparation chimique, la période de décrois-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 30 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

sance du radioisotope et l'énergie de ses photons γ . Grâce à cette technique, nous pouvons doser une quarantaine d'éléments sur une prise d'essai de un gramme. Une dizaine d'autres éléments ne peuvent être dosés que sur des prises séparées.

Nous avons appliqué cette méthode d'analyse à différents échantillons d'aluminium et de fer. Nous avons pu préciser la pureté de divers métaux purs industriels employés comme matériaux de base et choisir ainsi ceux qui devaient être soumis à divers traitements de purification et en particulier à la méthode de la « zone fondue ». Grâce à ces analyses nous pouvons évaluer le titre réel des différents échantillons d'aluminium et de fer de très haute pureté obtenus par la méthode de la « zone fondue » et confirmer les titres obtenus par des méthodes physiques telles que la mesure de la résistance résiduelle à basse température. Enfin, ces analyses ont permis de mettre en évidence la présence, dans l'aluminium et le fer purifiés par la méthode de la « zone fondue », de petites quantités d'impuretés, de l'ordre de la partie par million, qui ne sont pas éliminées par ce procédé de purification.

L'analyse par activation est la seule méthode d'analyse permettant de doser simultanément un très grand nombre d'éléments sur une même prise d'essai sans craindre les pollutions par introduction d'impuretés étrangères. Elle prend donc une importance très grande dans l'étude des métaux de très haute pureté.

Notre travail se divise en trois parties :

Chapitre Premier. — Principe de l'analyse par irradiation à la pile atomique.

Chapitre II. — Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

Chapitre III. — Analyse systématique du fer de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

CHAPITRE PREMIER

I. Principe de l'analyse par irradiation. — Si l'on bombarde le noyau d'un atome avec des particules élémentaires (n , p , d , photons γ) on produit des réactions nucléaires qui donnent d'autres noyaux qui sont très souvent radioactifs. Ainsi chaque isotope naturel d'un élément donnera éventuellement un isotope radioactif ou radioisotope. Le principe de l'analyse consiste à séparer chimiquement les isotopes radioactifs créés et à comparer leurs activités à celles d'étalons irradiés dans les mêmes conditions et ayant subi les mêmes traitements chimiques.

La courbe de décroissance de l'activité, obtenue en portant en ordonnées le logarithme du nombre d'impulsions à la minute et en abscisses le temps, permet de vérifier la pureté radiochimique du précipité. Pour les radioisotopes de longues périodes, il est plus commode d'utiliser la spectrométrie du rayonnement γ qui permet de mesurer l'énergie des photons γ émis.

L'emploi simultané des méthodes de séparations chimiques, d'analyse des courbes de décroissance des radioactivités et de la spectrométrie γ permet d'identifier un radioisotope à la fois par ses propriétés nucléaires : période, nature et énergie du rayonnement émis, et par ses propriétés chimiques ; on admet que l'isotope radioactif a les mêmes propriétés chimiques que l'élément de même numéro atomique ; ceci est parfois inexact si le radioisotope se trouve sans « entraîneur », c'est-à-dire en l'absence de toute quantité pondérable d'un autre isotope (stable) du même élément.

II. Sensibilité de l'analyse par irradiation. — La quantité d'un radioisotope produite dépend de la durée d'irradiation, du flux de particules et de la section efficace de la réaction pour l'isotope irradié (1) ; seuls peuvent varier le flux des particules et le temps d'irradiation. Pour un flux déterminé on obtient 93,7 p. 100 de la radioactivité à saturation en irradiant un temps égal à quatre fois la période du radioisotope produit (fig. 1), par conséquent une irradiation courte favorise la formation des isotopes de courte période, au contraire, une longue irradiation permet d'accroître la radioactivité des isotopes de longue période sans augmenter pour cela celle des isotopes de courte période ; pour pouvoir déceler la radioactivité due à ces derniers il faudra effectuer des séparations chimiques poussées. Dans ce travail nous avons utilisé exclusivement les neutrons produits par les piles atomiques (pile EL 2 de Saclay ; flux $2.2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$; durée 145 heures).

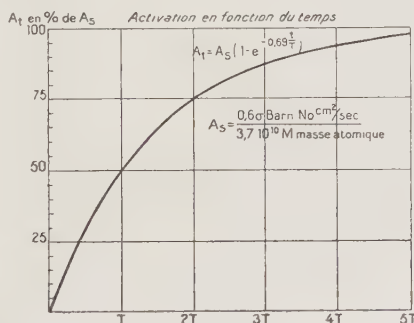


Fig. 1. — Croissance de la radioactivité d'un isotope en fonction de la durée d'irradiation.

III. Causes d'erreurs. — Les principales causes d'erreurs sont surtout dues à :

1) **Auto-absorption des neutrons.** — Le parcours des neutrons dans les métaux n'est pas infini et dépend de leur section efficace d'absorption. Certains métaux très absorbants ne pourront être irradiés que sous de faibles épaisseurs (1).

2) **Auto-absorption du rayonnement β .** — Une cause d'erreur vient de l'atténuation de la radioactivité mesurée : soit par absorption du rayonnement émis par le précipité ou bien par une détermination erronée de la radioactivité (répartition défectueuse du précipité sur le filtre ou mauvaise position de ce dernier sous la fenêtre du compteur). Cette cause d'erreur pourra être évitée en précipitant l'isotope radioactif de l'étalon sous la même forme chimique et avec la même quantité d'entraîneur que l'isotope radioactif de l'échantillon et en utilisant des systèmes de filtration et de comptage identiques à ceux utilisés au Laboratoire de Vitry (2) (2 bis).

3) **Réactions parasites.** — A. *Réactions de type (n, p) et (n, α) .* — En bombardant le noyau d'un atome avec des neutrons rapides, par exemple d'énergie supérieure à 1 MeV environ, nous allons obtenir des réactions du type (n, p) ou (n, α) . Ces réactions perturbent parfois le dosage d'un élément. L'aluminium, par suite d'une réaction (n, α) fausse le dosage du sodium (1); le fer par suite d'une réaction (n, p) pourra fausser le dosage du manganèse. Les données numériques de cette réaction sont identiques à celles de la réaction (n, α) de l'aluminium (3). Ainsi la teneur apparente en manganèse d'un fer de haute pureté varie de 0,1 p.p.m. à 1,6 p.p.m. selon la position d'irradiation dans la pile. Cette dernière valeur est obtenue après irradiation dans le canal axial de « Zoé » où la proportion de neutrons rapides est relativement élevée.

Cependant certaines de ces réactions peuvent servir à des fins analytiques comme dans le cas du dosage du soufre par le radiophosphore 32.

B. *Réactions en cascades.* — L'isotope radioactif produit à partir d'un isotope stable par la réaction (n, γ) se désintègre en général en émettant des β^- ; l'isotope auquel on aboutit a le même nombre de masse mais un numéro atomique supérieur d'une unité. Ce nouvel isotope peut être radioactif et se désintégrer suivant sa période ou bien être stable et s'activer de nouveau. On pourra également activer de nouveau un isotope radioactif qui donnera un nouvel isotope radioactif. Les trois cas cités furent observés par Cornish (5).

C. *Réactions de fission.* — Les éléments dont certains isotopes sont fissiles comme le thorium ou l'uranium peuvent fausser le dosage de certains éléments si l'on ne connaît pas l'activité des différents radioisotopes produits par la fission à partir d'une quantité connue de matériaux fissiles (6). L'uranium est, des deux, le plus gênant, car ^{235}U donne

des produits de fission par irradiation dans les neutrons thermiques. Il sera possible de s'assurer de la présence de l'uranium en déterminant l'activité du tellure de fission de période 77 heures ou de son fils, l'iode 132 de période 2,4 h.

Pour le thorium, la fission est provoquée par les neutrons très rapides et en général la radioactivité de ces produits de fission sera beaucoup plus faible (6) ; il peut être dosé aisément par le protoactinium 233 (27,4 jours) qui dérive du thorium 233 par émission de β^- avec une période de 23,2 min.

D. Réactions de spallation. — Lorsque le neutron incident a une énergie très élevée, il peut éjecter des noyaux des atomes de la cible plusieurs nucléons ; finalement le noyau résiduel a une masse notablement inférieure à celle du noyau bombardé. On a alors des réactions du type, $(n, 3\alpha, 6n)$; $(n, 2\alpha, 4n)$, etc. Mais ces réactions n'ont lieu qu'avec des neutrons dont l'énergie est au moins de plusieurs dizaines de MeV. Le pourcentage de neutrons de fission ayant ces énergies est très faible (4) dans une pile atomique à neutrons thermiques ($\ll 10^{-5}$) et ce type de réaction ne peut fausser les résultats.

IV. Avantages et inconvénients de l'analyse par activation. — L'analyse par activation présente un avantage considérable qui est sa très grande sensibilité permettant souvent de doser le centième de partie par million (p. p. m.) ou mieux, sur une prise d'essai de 1 g environ, pour des flux moyens de l'ordre de 10^{12} n/cm²/sec. Cette très grande sensibilité permet de travailler sur des prises d'essai très faibles, ce qui est intéressant lorsque l'on étudie la répartition des impuretés dans un barreau purifié par la méthode de la « zone fondue » ; il sera également possible, en utilisant la technique des entraîneurs, de doser simultanément plusieurs éléments, ce qui accroît encore l'économie de métal.

Par contre, certains éléments dont la section efficace est petite, s'activent mal ce qui rend leur dosage peu sensible ; le fer et le calcium sont dans cette catégorie. D'autres éléments ont une période trop courte pour que l'on puisse envisager aisément des séparations chimiques après irradiation ; c'est le cas du titane, du vanadium, de l'aluminium.

Si aucune pollution n'est à craindre par les réactifs ou les récipients utilisés nous avons vu par contre certaines causes d'erreur auxquelles il est facile de remédier. Dans une analyse systématique on peut doser tous les éléments ayant une période égale ou supérieure à 2 heures. Notons que certains éléments dont les radioisotopes ont des périodes de quelques dizaines de minutes peuvent être dosés sur des prises d'essai séparées en utilisant à la fois de courtes irradiations et des manipulations chimiques spécialement étudiées : c'est le cas du baryum et du chlore dont on obtient facilement les radioisotopes ^{139}Ba (85 minutes) et ^{38}Cl (37 minutes).

V. Technique des entraîneurs. — Cette technique consiste à ajouter une quantité pondérable de l'élément (non irradié) dont on veut précipiter un isotope radioactif. Mais en effectuant cette précipitation nous coprecipiterons les isotopes des éléments ayant les propriétés chimiques identiques vis-à-vis de l'agent précipitant, d'où le nom d' « entraîneur » donné à cette quantité de matière pondérable ajoutée. Les « entraîneurs » sont en général préparés en solutions à 3 g du cation par litre.

L'emploi des entraîneurs va nous permettre par exemple d'épuiser la solution en ions du groupe que l'on veut séparer par des précipitations répétées après additions successives d'entraîneurs ; de ce fait nous pourrons utiliser la précipitation de composés assez solubles ou dont la précipitation est délicate comme l'arséniate ammoniaco-magnésien ($\text{AsO}_4\text{MgNH}_4, 6\text{H}_2\text{O}$).

Nous pourrons également utiliser des précipités peu volumineux. De plus on peut favoriser ou non l'adsorption d'un élément sur un précipité en ajoutant l'entraîneur avant ou après la précipitation ; par exemple, si l'on ajoute de l'entraîneur antimoine avant la précipitation de l'arséniate ammoniaco-magnésien, on constate la présence de quantités notables d'antimoine sur le précipité ; par contre, dans le cas où l'entraîneur antimoine n'est ajouté qu'au moment de la précipitation, la quantité de radio-antimoine coprecipitée devient très faible.

Mais tous ces entraînements par addition ou non d'entraîneurs doivent être contrôlés par de nombreux essais synthétiques effectués avec les isotopes radioactifs des éléments que l'on étudie. Ce qui est vrai à l'échelle des milligrammes cesse de l'être quand les quantités de matières en solutions sont des faibles fractions de microgramme.

Nous sommes également obligé de déterminer expérimentalement les rendements des séparations chimiques effectuées pour tous les éléments que nous dosons, car nous ne pouvons connaître le rendement par un simple dosage final de l'entraîneur récupéré après les traitements de purification, ce dernier n'étant pas ajouté en une seule fois au début des manipulations.

CHAPITRE II

Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation dans les neutrons.

Le titre des aluminiums très purs est calculé en tenant compte seulement de la teneur des impuretés silicium, fer, cuivre, ce qui donne des titres conventionnels de 99,9993 à 99,998 p. 100. Ce titre conventionnel ne représente pas la pureté réelle de l'échantillon car d'autres

impuretés ont été trouvées (7), et la présence de radioactivité sur certains sous-groupes chimiques laisse supposer la présence d'autres éléments non identifiés (1).

En développant les séparations chimiques et en utilisant des flux de neutrons élevés, nous avons cherché à mettre en évidence le maximum d'impuretés. Nous pouvons doser à l'heure actuelle une quarantaine d'éléments sur une prise d'essai de 1 g.

Description de la technique opératoire.

1° Irradiation et dissolution de l'échantillon. — L'échantillon d'aluminium est irradié sous forme massive avec différents étalons (cuivre, arsenic, manganèse) emballés dans de la feuille d'aluminium de

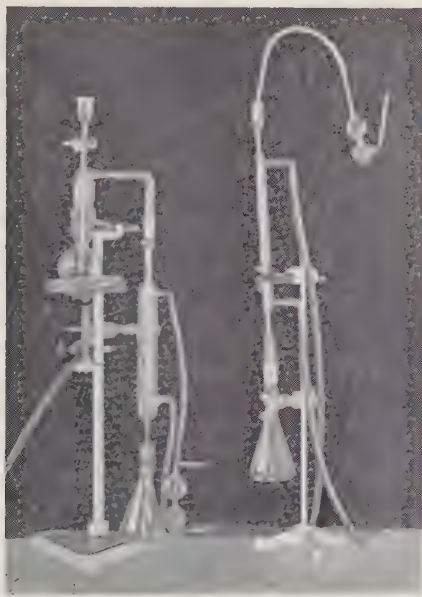


Fig. 2. — Appareillage utilisé pour l'attaque des échantillons (à droite) et la distillation des bromures (à gauche).

4 à 100 de millimètre d'épaisseur. L'irradiation est effectuée à la pile El_2 de Saclay pendant une semaine (145 heures à $10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$).

Après irradiation, l'échantillon d'aluminium est décapé par de la soude diluée afin d'éliminer les impuretés de surface apportées au cours

des manipulations antérieures à son irradiation. De cette façon, nous sommes certain que la radioactivité est bien due aux impuretés de l'échantillon. Ce dernier est alors laminé puis décapé de nouveau avant d'être pesé.

Nous effectuons l'attaque par 30 cm³ d'acide chlorhydrique 5N et 3 cm³ de chlorure mercurique à 1 p. 100 dans un erlenmeyer surmonté d'une colonne à pointes et terminée à sa partie supérieure par un compte-bulles (fig. 2). Nous évitons ainsi les pertes par distillation des chlorures volatils.

Sur la solution ainsi obtenue, nous séparons en premier lieu l'ensemble des radioisotopes en cinq grands groupes qui sont ceux de la chimie minérale classique : sulfures précipitant en milieu acide fort dilué

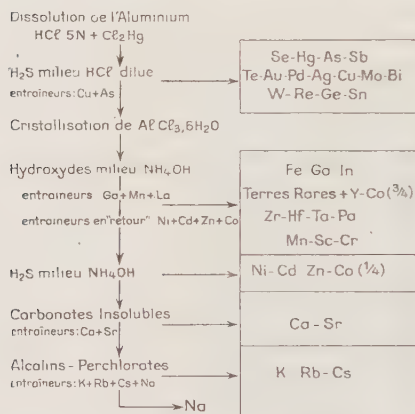


TABLEAU I — Schéma pour l'aluminium, des séparations chimiques effectuées pour séparer en cinq groupes les radioisotopes des impuretés.

ClH 4N à 2N, hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal, sulfures précipitant en milieu ammoniacal, alcalino-terreux, et alcalins (tableau I).

Nous allons décrire les séparations chimiques effectuées dans chacun de ces grands groupes pour isoler les différents radioisotopes qu'ils contiennent.

2° Groupe des sulfures précipités en milieu acide fort dilué. —

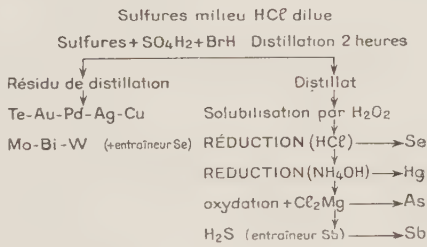
Après attaque de l'aluminium on ajoute 3 mg de cuivre et 6 mg d'arsenic entraîneurs à la solution qui est traitée par l'hydrogène sulfuré. Les précipités de sulfures de cuivre et d'arsenic vont « entraîner » également les radioisotopes des éléments suivants : antimoine, sélénium, molybdène, tungstène, bismuth, argent, or, mercure, étain, germanium, rhénium, tellure, palladium. Des essais synthétiques, effectués à l'aide de radioisotopes traceurs de ces éléments, ont montré que trois précipi-

tations au moins sont nécessaires pour éliminer complètement de la solution les ions de ces éléments.

On effectue alors une séparation en deux sous-groupes par distillation des bromures (8, 9). Les trois précipités sont introduits dans un appareil à distiller (fig. 2) dans lequel on ajoute 6 cm³ d'acide sulfurique concentré puis 10 cm³ d'acide bromhydrique pour distiller les bromures volatils que l'on recueille dans une fiole de « Fresenius » contenant suffisamment d'eau pour que les gaz barbotent. Après 1 heure de distillation on ajoute à froid 10 cm³ d'acide bromhydrique avant de poursuivre le traitement pendant le même temps, la distillation des bromures n'étant complète qu'au bout de 2 heures.

A. Distillat (tableau II). — Des essais synthétiques, effectués dans les mêmes conditions opératoires et avec les isotopes radioactifs des éléments précipitant sur les sulfures de cuivre et d'arsenic, nous ont

TABLEAU II. — Séparation du groupe des sulfures insolubles en milieu acide fort dilué. Distillat.



permis de vérifier les rendements de la distillation des bromures (tableau III) ainsi que les entraînements de certains éléments par les bromures volatils.

TABLEAU III

Rendement de la distillation des bromures des radioisotopes du groupe des sulfures précipités en milieu ClH. Entraîneurs : 30 mg de mercure et 18 mg d'arsenic. Entraîneur en retour : 9 mg de cuivre.

As.	100 p. 100	Te.	4 p. 100
Ge.	98 »	Bi.	2,1 »
Sb.	97 »	Pd.	1 »
Sn.	95 »	Mo.	1,5 »
Se.	94 »	W.	1,5 »
Hg.	93 »	Ag.	0,05 »
Re.	74 »	Cu.	0,01 »
Au.	21 »		

Parmi les éléments distillant nous avons étudié la séparation des éléments suivants : arsenic, antimoine, mercure et sélénium (tableau IV). Remarquons que si du rhénium est présent, on en retrouve 30 p. 100 environ sur le sulfure d'antimoine précipité en milieu réducteur.

Les bromures recueillis dans l'eau se décomposent et l'insoluble obtenu est solubilisé par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes et chauffage *modéré* de la solution.

TABLEAU IV

Groupe des éléments dont les bromures distillent.

Rendement de la séparation pour chaque élément et adsorption des radioisotopes du groupe sur chacun des précipités.

Éléments	Adsorption	Rendements (p. 100)
Se Réduction	As $\leq$ 0,08 p. 100 Sb $\leq$ 0,2 p. 100 Ge $\leq$ 1,5 p. 100	80
Hg Réduction	As $\leq$ 0,3 p. 100 Sb $\leq$ 0,1 p. 100 Ge $\leq$ 2 p. 100	90
As AsO ₄ MgNH ₄ ·6H ₂ O	Sb $\leq$ 0,4 p. 100 Ge $\leq$ 8 p. 100	95
Sb S ₂ Sb ₂		90

a) *Séparation du sélénium et du mercure.* — Après addition de 15 mg de sélénium entraîneur on le réduit par le chlorhydrate d'hydrazine. Le filtrat est épuisé en sélénium en effectuant un deuxième précipité. Sur ces précipités on retrouve la fraction de l'or qui a distillé sous forme de bromure.

La solution est alors neutralisée par l'ammoniaque et le mercure ajouté au moment de l'attaque précipite à l'état métallique. On le rassemble par une légère ébullition et après filtration on effectue un deuxième précipité sur le filtrat.

b) *Séparation de l'arsenic.* — Après oxydation du chlorhydrate d'hydrazine et des bromures en solution par l'acide nitrique, on ajoute de nouveau 10 cm³ d'acide nitrique et on porte à ébullition pendant 10 minutes pour oxyder l'arsenic. Après addition de 10 cm³ de mixture magnésienne (10) la solution est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à virage de la phénolphthaléine. La précipitation de l'arséniate ammoniacomagnésien a lieu à froid et il est nécessaire de favoriser la formation

de germes par grattage des parois avec un agitateur. On laisse en attente une demi-heure environ en agitant plusieurs fois. Sur le filtrat, on ajoute 10 mg d'arsenic, préalablement oxydé par 10 cm³ d'acide nitrique, pour effectuer un deuxième précipité. La même opération est répétée si une troisième précipitation est nécessaire.

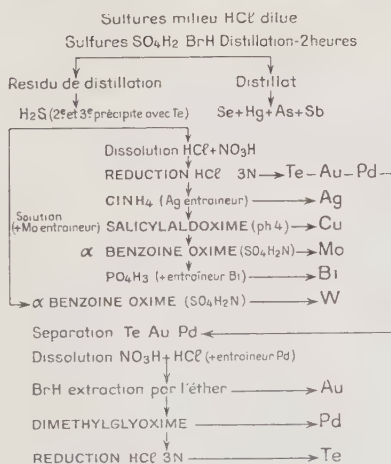
c) *Séparation de l'antimoine*. — Après concentration, on ajoute à la solution 6 mg d'antimoine et on sature par l'hydrogène sulfuré. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

d) *Traitements de purification*. — Ces traitements sont nécessaires pour des éléments de faible section efficace, comme le sélénium et le mercure. Les précipités de chaque élément sont rassemblés et dissous dans de l'acide nitrique concentré. Après ébullition la pulpe des filtres est éliminée par filtration et le filtrat concentré avant addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique 12 N et des entraîneurs arsenic et antimoine qui jouent le rôle d'« entraîneurs en retour ». Le sélénium est précipité de nouveau en milieu acide et le mercure en milieu ammoniacal. Remarquons que la pulpe des filtres du sélénium contient l'or qui a distillé.

Bien que l'arsenic soit un élément s'activant bien, il peut être nécessaire de le purifier vis-à-vis de l'antimoine, ce qui accroît considérablement la sensibilité. Il suffit de redissoudre le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien par l'acide nitrique : une légère ébullition dans cet acide insolubilise les traces d'antimoine sur le filtre du précipité d'arsenic. L'arséniate reprécipité dans cette solution ne contient plus que l'arsenic.

B. *Résidu de distillation* (tableau V). — La fraction non distillée est diluée à 50 cm³ et saturée par H₂S. Après filtration du précipité on

TABLEAU V. — Séparation du groupe des sulfures insolubles en milieu acide fort dilué. Résidu de distillation.



ajoute 12 mg de tellure entraîneur dans le filtrat pour effectuer une deuxième précipitation. Dans ces conditions le cuivre, le tellure, l'argent, l'or, le molybdène, le bismuth, le palladium précipitent tandis que le tungstène n'est entraîné qu'à l'état de traces.

a) *Séparation du tungstène.* — Sur le filtrat des sulfures de cuivre et de tellure on ajoute 6 mg de molybdène entraîneur et après concentration à 50 cm³ on précipite l'alphabenzoiné oximate de molybdène qui entraîne le tungstène.

b) *Séparation du tellure, de l'or et du palladium.* — Les deux précipités de sulfures sont dissous dans le mélange chloro-nitrique et l'on filtre le soufre globulé ainsi que la pulpe de papier des filtres. L'acide nitrique étant chassé, on se place en milieu chlorhydrique 3N environ et le tellure est réduit par le chlorhydrate d'hydrazine. En précipitant, le tellure entraîne l'or et le palladium : la séparation de ces trois métaux s'effectue par l'extraction du tribromure d'or par l'éther (11), puis précipitation, après addition de palladium entraîneur, du diméthylglyoximate de palladium en milieu peu acide (12) ; le tellure est enfin reprécipité par réduction. Notons que la précipitation du tellure est assez délicate et l'on doit toujours vérifier après filtration qu'il n'y a plus en solution de tellure qui précipite en réduisant à nouveau. Signalons que l'extraction du tribromure d'or entraîne environ 1 p. 100 de palladium et 2 p. 100 de tellure.

c) *Séparation de l'argent.* — Après avoir isolé le sous-groupe du tellure, l'argent est précipité sous forme de chlorure. La précipitation est réalisée, après concentration de la solution au maximum afin de chasser les ions chlore, par addition de 10 mg d'argent entraîneur et 1 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 30 p. 100. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

d) *Séparation du cuivre, du molybdène et du bismuth.* — On ajoute alors au filtrat 3 cm³ d'acide acétique et le pH est amené à 3 en neutralisant par l'ammoniaque. Après addition de 6 mg de molybdène entraîneur, qui joue le rôle d'entraîneur en retour, on précipite le salicylaldoximate de cuivre avec 10 cm³ d'une solution de salicylaldoxime à 1 p. 100 ; une deuxième précipitation est effectuée sur le filtrat avec 9 mg de cuivre entraîneur et 5 cm³ de salicylaldoxime. Notons que pour éviter la formation de bleu de molybdène (réduction par le chlorhydrate d'hydrazine) on est conduit à oxyder le filtrat de l'argent par de l'eau oxygénée avant la précipitation du cuivre.

Après destruction de l'excès de salicylaldoxime par le mélange sulfonitrique on précipite le molybdène en milieu sulfurique normal par 10 cm³ d'alphabenzoiné oxime à 2 p. 100. Sur le filtrat on effectue une deuxième précipitation avec 6 mg de molybdène entraîneur et 5 cm³ d'alphabenzoiné oxime.

L'excès de réactif étant détruit par l'acide nitrique, on concentre la solution au maximum avant d'y ajouter 6 mg de bismuth entraîneur et 1 cm³ d'acide phosphorique ; en diluant la solution le phosphate de bismuth précipite. Une légère ébullition permet de globuler le précipité.

e) *Détection et dosage de l'uranium.* — Dans le sous-groupe tellure, or, palladium, nous avons tous les isotopes radioactifs du tellure entre autres le tellure 132 créé par la fission de l'uranium 235. La courbe de décroissance de cet isotope (¹³²Te) se distingue bien de celles des autres isotopes car elle est assez caractéristique (1) : cette courbe présente à son début une croissance nette due à l'apparition de l'iode 132

TABLEAU VI

Groupe des éléments dont les bromures ne distillent pas. Rendement de la séparation pour chaque élément et adsorption des radioisotopes du groupe sur chacun des précipités.

Éléments	Adsorptions	Rendements (p. 100)
Te Au Pd	Ag ≤ 3 p. 100 ; Mo ≤ 0,3 p. 100 Cu ≤ 0,07 p. 100 ; Bi ≤ 6 p. 100	Au 70 Pd 97 Te 75
Ag	Cu ≤ 0,007 p. 100 Bi ≤ 30 p. 100 Mo ≤ 3,3 p. 100	95
Cu	Mo ≤ 0,5 p. 100 ; Bi ≤ 7 p. 100	98
Mo	Bi ≤ 1 p. 100	87
Bi	Sb ≤ 3 p. 100	50

en filiation avec le tellure 132 pendant que s'établit l'équilibre avec ce dernier, nous dosons l'uranium par cet isotope. Afin de confirmer la présence de l'uranium on peut aussi séparer l'iode 132 produit et étudier sa décroissance qui est beaucoup plus rapide ($T = 2,4$ h). Pour cela le précipité de tellure est dissous dans 20 cm³ d'acide nitrique et après addition de 6 mg d'iode (sous forme d'iodate de potassium) on distille l'iode qui est recueilli dans de la soude diluée. Le distillat est alors neutralisé par quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on réduit l'iode libéré en solution par quelques gouttes de bisulfite de sodium ; par addition de nitrate d'argent, l'iodure précipite.

f) *Traitements de purification.* — D'une manière générale le but à atteindre est d'obtenir chaque radioisotope absolument pur, ce qui nous oblige à faire une purification poussée de chaque précipité

(tableau VI). Ainsi l'argent est purifié par redissolution et reprécipitation de son chlorure.

Le bismuth est purifié vis-à-vis de la fraction de l'antimoine non distillé par une nouvelle distillation de ce dernier après addition

Al 99,996

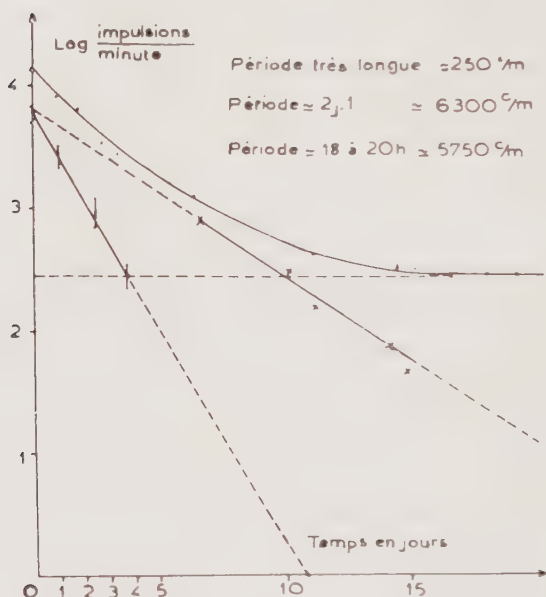


Fig. 3 — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie par un précipité de sulfure de cuivre et d'arsenic.

d'entraîneur antimoine. Le bismuth est finalement précipité sous forme de phosphate en milieu peu acide (10).

Toutes ces séparations chimiques sont longues mais nécessaires. La figure 3 montre la courbe de décroissance du précipité des sulfures insolubles en milieu acide. Nous y trouvons une période de 18 à 20 heures (probablement un mélange de cuivre et d'arsenic) et une période de 2,1 jours pouvant être attribuée à l'antimoine ou au molybdène. En effectuant les séparations chimiques décrites, nous trouvons bien sur le salicylaldoximate de cuivre la période de 12,8 h (période du cuivre 64) (fig. 4) comme nous avons sur l'arsenic ammoniacomagnésien une période de 26,8 h (période de l'arsenic 76) (fig. 5). Ces trois figures illustrent très bien la nécessité des opérations chimi-

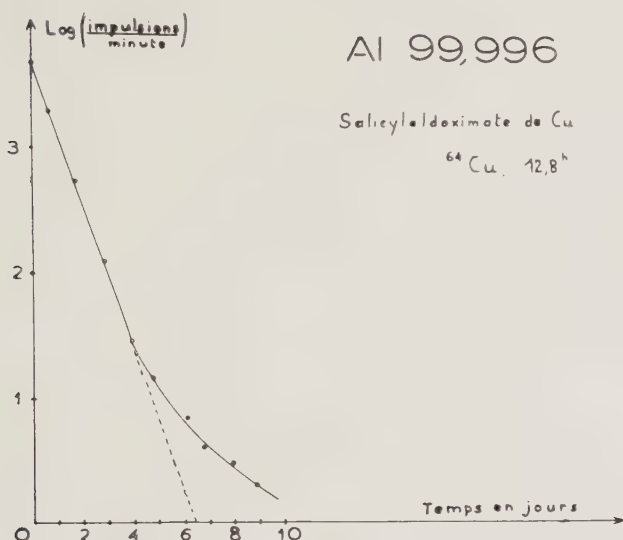


Fig. 4 — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité de salicylaldehyde de cuivre.

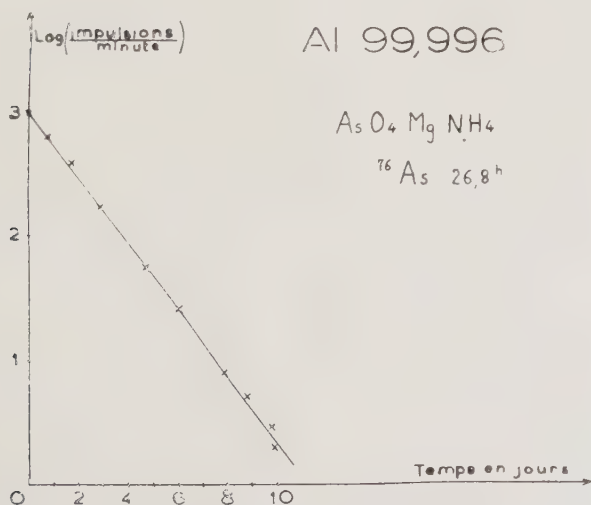


Fig. 5. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

ques. Pour l'antimoine, on identifie la période courte en suivant la décroissance de la radioactivité et la longue période par spectrométrie du rayonnement γ émis (fig. 6).

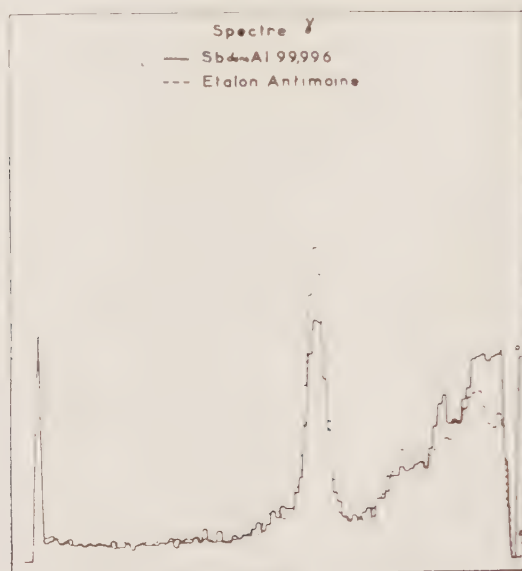


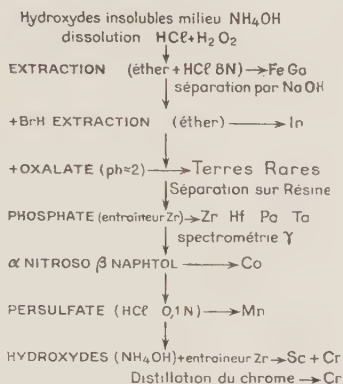
Fig. 6. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de sulfure d'antimoine.

3° Élimination du métal de base $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Après la précipitation des trois sulfures la solution est concentrée à 80 cm³ environ par gramme d'aluminium et saturée à froid (10° C.) par du gaz chlorhydrique (1). Au bout de 20 minutes de saturation, tout l'aluminium est séparé sous forme de trichlorure d'aluminium hexahydraté. Le précipité est filtré sur verre fritté et un prélèvement permet d'effectuer la mesure de la radioactivité due aux traces d'impuretés entraînées. Celle-ci, très faible, est due en partie à des traces de sodium et surtout au scandium qui s'adsorbe à 3,5 p. 100 environ.

Le trichlorure d'aluminium hexahydraté étant filtré, on concentre la solution à 3 cm³ environ avant d'ajouter les entraîneurs pour la précipitation du groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal : les ions chlore inhibent en effet la précipitation du bioxyde de manganèse.

4° **Groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal** (tableau VII). — On ajoute à la solution 6 mg de gallium entraîneur

TABLEAU VII. — Séparation
du groupe des hydroxydes.



pour effectuer le premier précipité d'hydroxyde ainsi que 6 mg d'entraîneurs : nickel, cobalt, cadmium, zinc, jouant alors le rôle d'entraîneurs en retour pour les radioisotopes du groupe des sulfures alcalins. Après dilution à 10 cm³ on neutralise par de l'ammoniaque et l'hydroxyde de gallium précipite. Des essais synthétiques ont montré en effet qu'il est nécessaire de précipiter un hydroxyde sans oxyder si l'on veut obtenir le chrome qui précipite très mal sur le bioxyde de manganèse.

Sur le filtrat on effectue deux autres précipitations en ajoutant 3 mg de lanthane et de manganèse et quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes pour précipiter le bioxyde de manganèse. Nous avons dans ce groupe les radioisotopes des éléments suivants : fer, gallium, indium, yttrium, terres rares, scandium, zirconium, hafnium, tantale, chrome, protoactinium, manganèse, phosphore ainsi qu'une partie du cobalt qui est entraîné de 25 à 75 p. 100 environ.

Les trois précipités sont dissous dans de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'eau oxygénée permettent de solubiliser le manganèse.

a) *Séparation du fer et du gallium.* — Après concentration à 1 cm³ on ajoute à la solution 10 mg de fer entraîneur, 6 cm³ d'acide chlorhydrique 12N, 2 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes pour extraire le trichlorure de fer par deux fois 30 cm³ d'éther. La phase organique contient le fer et le gallium ainsi que des traces de scandium, 3,5 p. 100 environ. La séparation du fer et du gallium s'effectue par le traitement à la soude : le gallium donnant des gallates de sodium solubles tandis que le fer précipite. Après précipitation du fer, la solution est aci-

difiée par l'acide chlorhydrique pour détruire le gallate de sodium et on précipite l'hydroxyde de gallium par l'ammoniaque (fig. 7).



Fig. 7. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'hydroxyde de gallium après purification.

b) *Séparation de l'indium*. — La phase aqueuse de l'extraction du fer est concentrée à 2 cm³ avant d'être diluée à 20 cm³ par de l'eau. On ajoute alors 10 cm³ d'acide bromhydrique et l'on chauffe sans bouillir. Après addition de 10 cm³ d'acide bromhydrique on extrait le bromure d'indium par 30 cm³ d'éther, l'indium est alors réextrait par de l'eau puis coprecipité sur un hydroxyde de zirconium.

c) *Séparation de l'ensemble des terres rares*. — Sur la phase aqueuse de l'extraction de l'indium on chasse le brome en excès et l'on précipite les oxalates de terres rares à $\text{pH} \simeq 1-2$ avec 6 mg de lanthane

entraîneur et 2 cm³ d'acide oxalique (solution saturée). Si le pH est plus élevé le chrome est partiellement entraîné. Il est impossible d'épuiser l'activité de ce groupe même en faisant trois précipitations d'oxalate de lanthane entraîneur, le scandium ne précipitant pas quantitativement (20 à 60 p. 100). Nous étudierons dans un paragraphe suivant la séparation des isotopes de ce groupe par une élution sur résine cationique.

d) *Séparation du groupe zirconium, hafnium, protactinium, tantale, phosphore.* — Dans le filtrat des oxalates de terres rares on détruit l'acide oxalique par l'acide nitrique concentré et dans ce milieu nous ajoutons 2 cm³ de phosphate diammonique en solution à 1 p. 100 ainsi que 6 mg de zirconium entraîneur : le phosphate de zirconium précipite entraînant avec lui le protoactinium et le tantale. Après avoir effectué une deuxième précipitation dans les mêmes conditions, il peut être nécessaire d'en faire une troisième avec un excès de zirconium entraîneur pour être certain de l'élimination des ions phosphates. Nous étudierons dans un paragraphe suivant le dosage de ces quatre éléments par la spectrométrie des photons γ qu'ils émettent.

e) *Séparation du cobalt.* — Après concentration à 2 cm³ on ajoute au filtrat 2 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ d'eau et 10 cm³ d' α -nitroso β -naphtol en solution à 2 p. 100 pour précipiter le cobalt. Ce précipité est très quantitatif et il n'est pas nécessaire d'en effectuer un deuxième ; il sera joint au précipité de cobalt séparé dans le groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin.

f) *Séparation du manganèse.* — Après destruction de l' α -nitroso β -naphtol par l'eau oxygénée, on concentre la solution à 1 cm³ et l'on ajoute 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique 6N, 30 cm³ d'eau ainsi que du persulfate d'ammonium pour précipiter le bioxyde de manganèse en milieu acide. Deux ou trois précipitations sont nécessaires pour obtenir la totalité du manganèse.

g) *Séparation du chrome et du scandium.* — Il ne reste plus en solution que le scandium (80 à 40 p. 100) et le chrome. La séparation de ces deux éléments s'effectue par distillation du chrome sous forme de chlorure de chromyle. Après les avoir coprecipités sur un hydroxyde de zirconium on effectue la distillation en milieu perchlorique par addition de 10 cm³ d'acide chlorhydrique. Dans le distillat, le chrome est coprecipité en milieu réducteur (chlorhydrate d'hydrazine) sur un hydroxyde après addition de zirconium entraîneur, tandis que le scandium est coprecipité dans le résidu de distillation par neutralisation à l'ammoniaque.

Le tableau VIII montre les rendements de ces séparations et les pollutions des différents précipités par l'adsorption des radioisotopes des autres éléments de ce groupe.

TABLEAU VIII

Groupe des éléments dont les hydroxydes sont insolubles en milieu ammoniacal.

Rendement de la séparation pour chaque élément, adsorption des radio-isotopes du groupe sur chacun des précipités et pertes par extraction partielle dans la phase éther.

	Adsorptions	Rendements (p. 100)
Fer-gallium	Sc $\leq$ 3,5 p. 100 ; In $\leq$ 20 p. 100 ; Pa $\leq$ 1,7 p. 100 Cr $\leq$ 1 p. 100 ; Mn $\leq$ 6 p. 100 Zr, Co $\leq$ 5 p. 100	90 fer 90 gallium
Indium	Co $\leq$ 1 p. 100	79
Terres rares	Cr $\leq$ 1 p. 100 ; Zr $\leq$ 2 p. 100 ; Co $\leq$ 3 p. 100 (*) Mn $\leq$ 2 p. 100	20 à 60 scandium (**) 95 pour terres rares et yttrium
Zirconium	Cr $\leq$ 0,1 p. 100 ; Sc $\leq$ 1 p. 100 ; Co $\leq$ 0,95 p. 100	Zr 98 ; Pa 95 Hf 98 ;
Cobalt	Cr $\leq$ 2 p. 100 ; Sc $\leq$ 0,1 p. 100 Mn $\leq$ 0,025 p. 100	25 à 75 Selon la précipitation dans le groupe des hydroxydes
Manganèse	Cr $\leq$ 2 p. 100 ; Sc 7 ± 3 p. 100	80 ± 5
Scandium		40 à 80
Chrome	Sc $\leq$ 0,1 p. 100	62

(*) Suivant le pH, l'adsorption du cobalt sur les précipités d'oxalates de lanthane « entraîneur » est très variable : pH $\leq$ 1, cobalt entraîné 1 à 3 p. 100 ; pH 2 à 3, cobalt entraîné 4 à 35 p. 100.

(**) Le scandium n'est entraîné que partiellement sur les oxalates de lanthane « entraîneur ». L'oxalate de scandium ne précipite quantitativement, en présence d'« entraîneur », qu'à pH $\simeq$ 3,5.

h) *Elution des terres rares.* — La séparation des terres rares dans un temps assez court ne peut être envisagée que par l'emploi des résines échangeuses d'ions. Nous avons utilisé le procédé décrit par Nervik (13) qui utilise comme éluant du lactate d'ammonium, la résine étant de la Dowex 50. Les caractéristiques de cette élution sont les suivantes : le pH du lactate varie de façon continue de 0,1 unité de pH à l'heure, l'élution s'effectue à 90° C et sous une pression de 200 g au centimètre carré. La résine est de la Dowex 50 à 12 p. 100 de di-vinyl benzène taille « minus 400 mesh » mise sous la forme ammoniacale.

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 8. La variation de pH est obtenue en mélangeant deux solutions de lactate d'ammonium l'une à pH 7, l'autre à pH 3,2 : le robinet R_1 permettant de régler le débit. Avant d'être acheminée sur la résine la solution est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique, le débit de l'éluant étant contrôlé

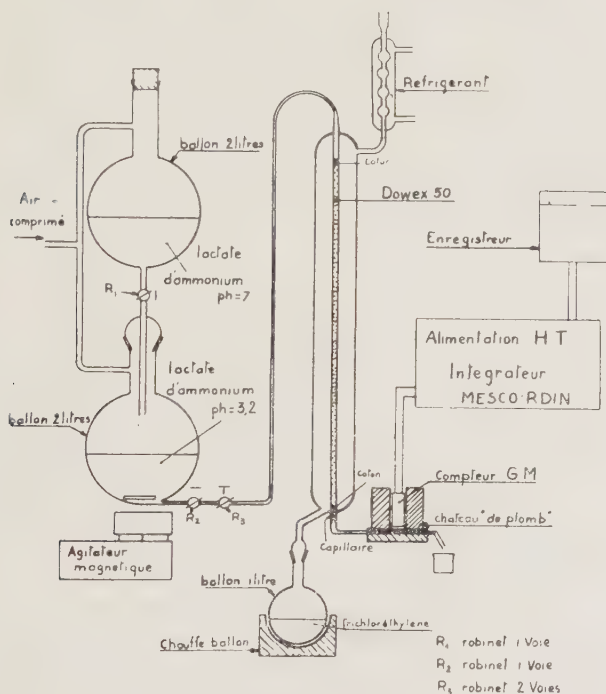


Fig. 8. — Appareillage utilisé pour la séparation des terres rares sur résine cationique.

par le robinet R_2 , le robinet R_3 permettant d'effectuer des prélèvements sur lesquels on mesure le pH . La colonne de résine a une hauteur de 60 cm et 1 cm de diamètre; elle est entourée par une jaquette dans laquelle circulent des vapeurs de trichloréthylène maintenant une température de $90^\circ C$.

Avant fixation des terres rares sur la résine, le précipité d'oxalate est purifié par dissolutions et précipitations successives. Finalement, après destruction des ions oxalates par l'acide nitrique, on précipite l'hydroxyde de lanthane par l'ammoniaque. Ce précipité est dissous dans le minimum d'acide chlorhydrique et la solution obtenue est placée en haut

de la colonne de résine. Après lavage à l'eau on effectue l'élution en commençant à pH 3,2 pour terminer à pH 4,5.

Les différentes fractions sont recueillies pendant des temps égaux et dans chaque fraction on précipite par la soude un hydroxyde de lanthane entraîneur (6 mg). La décroissance de la radioactivité des radioisotopes isolés sur chaque précipité est ensuite étudiée.

Pour identifier les différentes terres rares nous avons utilisé à la fois les périodes des isotopes isolés sur les différentes fractions, la spectrométrie du rayonnement γ émis et la position dans l'ordre normal d'élution des terres rares. Les courbes de décroissance de la radioactivité de quelques fractions isolées au cours de la séparation des terres rares sont présentées à titre d'exemple sur les figures 9, 10, 11, 12. Il s'agit de prélèvements effectués sur des aluminiums industriels raffinés par double électrolyse ou en queue d'un barreau traité par « zone fondue ». Les figures 13 et 14 montrent les spectres du rayonnement γ émis par les fractions qui contiennent le scandium et le cérium.

L'analyse mathématique des courbes de décroissance de la radioactivité émise par les différentes fractions isolées sur résine cationique à partir d'un échantillon d'aluminium raffiné par double électrolyse est résumée dans le tableau IX. Nous constatons que certains radioisotopes trouvés proviennent d'isotopes d'un autre élément. Ces radioisotopes sont en effet produits par des réactions en cascade avec la réaction (n, γ) initiale (5). Les trois chaînes de réactions sont indiquées en bas du tableau. La figure 15 montre la courbe d'élution obtenue en portant dans chaque fraction les radioactivités dues aux différents éléments.

Nous avons mis en évidence de cette façon une quinzaine de radioisotopes qui nous ont permis d'identifier sur un aluminium de titre conventionnel 99.9993 p. 100 les terres rares suivantes : lutécium, holmium, gadolinium, terbium, samarium, néodyme, praséodyme, cérium, lanthane et l'yttrium et le scandium. La décomposition mathématique de la courbe de décroissance d'un précipité non traité d'oxalate de lanthane entraîneur ne fait apparaître que trois périodes (fig. 17).

i) *Dosages par spectrométrie du rayonnement γ .* — Si l'on mesure la radioactivité du phosphate de zirconium en comptant les particules β émises, la courbe de décroissance montre par décomposition mathématique une période de 15 jours (aluminium raffiné industriel). Cette période est probablement due au phosphore 32 dont la radioactivité masque celles des autres isotopes. Des essais synthétiques effectués avec des isotopes radioactifs traceurs de zirconium, hafnium, protoactinium et tantale ont montré que ces éléments précipitaient avec le phosphate de zirconium en milieu nitrique concentré. Pour identifier les radioiso-

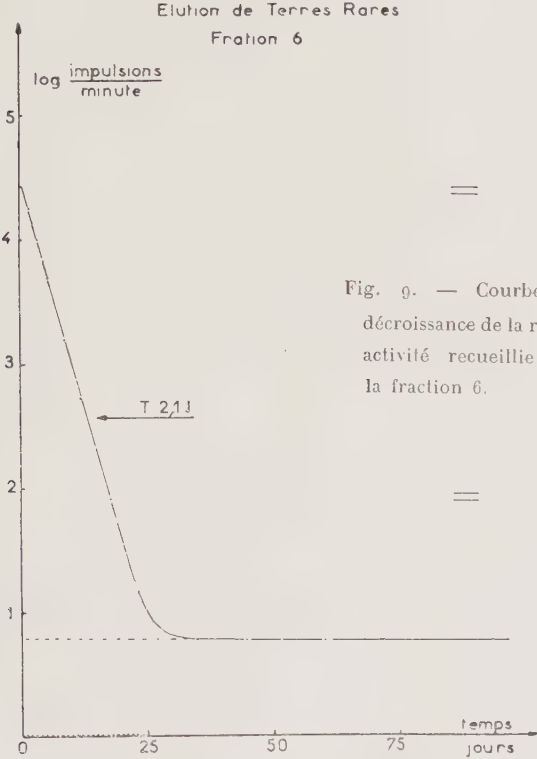


Fig. 9. — Courbe de décroissance de la radio-activité recueillie sur la fraction 6.

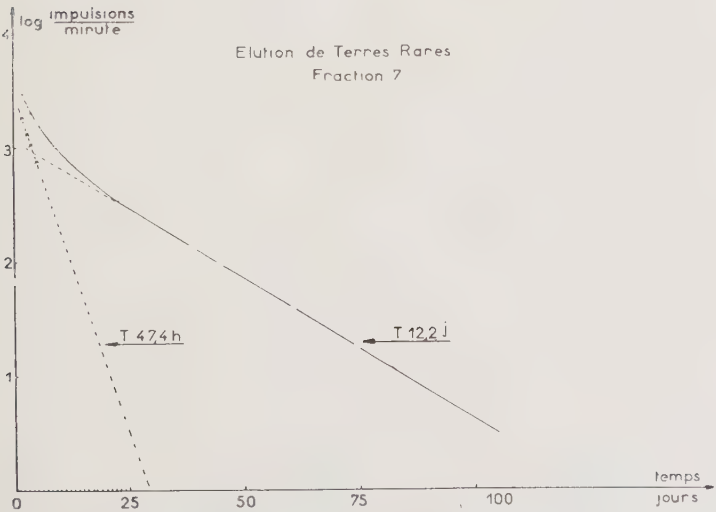


Fig. 10. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 7.

Elution de Terres Rares
Fraction 8



Fig. 11. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 7.



Fig. 12. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur la fraction 17 (séparation des terres rares dans un échantillon prélevé dans une queue de zone fondue)

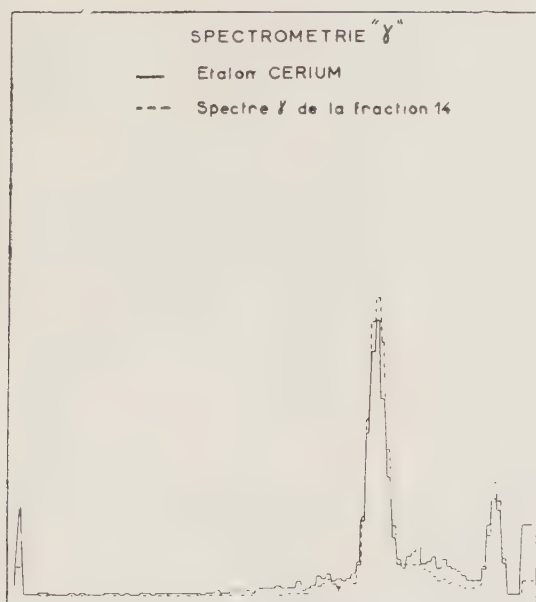


Fig. 13. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par la fraction 14 (même échantillon que fig. 12).

Élution de Terres Rares

Spectrométrie γ

----- Fraction 1
..... Fraction 2
—— Etalon Scandium

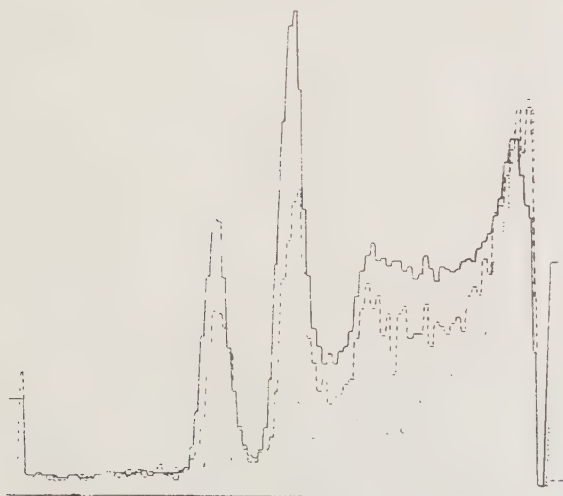


Fig. 14. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par les fractions 1 et 2.

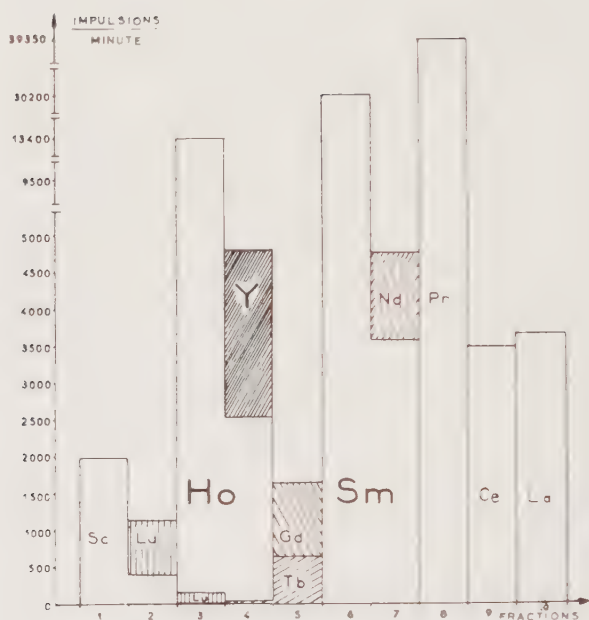


Fig. 15. — Schéma récapitulatif montrant l'ordre d'éluion des radioisotopes du groupe des terres rares de l'yttrium et du scandium et leurs activités.

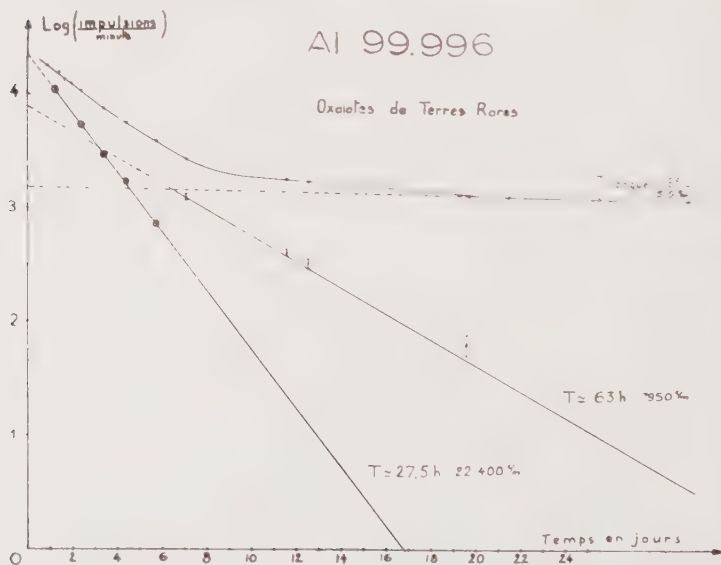


Fig. 16. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'oxalate de lanthane (sans séparation).

TABLEAU IX

Tableau montrant les différentes terres rares trouvées dans un échantillon d'aluminium raffiné par double électrolyse de titre conventionnel 99,9993 p. 100.

1^{re} colonne : ordre d'élution des prélèvements.

2^e colonne : périodes de décroissance observées.

3^e colonne : activités correspondantes pour chaque isotope.

4^e colonne : radioisotopes qui correspondent et leurs périodes de décroissance.

5^e colonne : éléments à partir desquels ont été créés les isotopes détectés.

Fractions	Périodes	Activités imp/min	Isotopes trouvés	Éléments dosés
1	85 j	2 000	⁴⁶ Sc 85 j	Sc
2	6 j 88 j	750 400	¹⁷⁷ Lu 6,8 j ⁴⁶ Sc 85 j	Lu Sc
3	27 h 7 j 87 j	13 200 151 76	¹⁶⁶ Ho 27,3 h ¹⁷⁷ Lu 6,8 j ⁴⁶ Sc 85 j	Ho Lu Sc
4	23 h 60 h 63 j	2 500 2 240 40	¹⁶⁶ Ho 27,3 h ¹⁵⁹ Gd 18 h ⁹⁰ Y 61 h ¹⁶⁰ Tb 73,5 j	Ho Gd Y Tb
5	21 h 6 à 8 j 75 j	1 000 250 400	¹⁵⁹ Gd 18 h ¹⁶¹ Tb 7 j ¹⁶⁰ Tb 73,5 j	Gd Gd (*) Tb
6	2 à 2,1 j Très longue	30 200 10	¹⁵³ Sm 47 h ¹⁵¹ Sm 80 a	Sm Sm
7	47,4 h 12,2 j	3 630 1 150	¹⁵³ Sm 47 h ¹⁴⁹ Pm 50 h ¹⁴⁷ Nd 11,3 j	Sm Nd (*) Nd
8	22 h 13,6 j	38 000 1 350	¹⁴² Pr 19,2 h ¹⁴³ Pr 13,7 j	Pr Ce (*)
9	33,6 h 29,5 j	3 550 2 240	¹⁴³ Ce 33 h ¹⁴¹ Ce 33,1 j	Ce Ce
10	40 h	3 700	¹⁴⁰ La 40 h	La

$$^{143}\text{Ce} \xrightarrow[33\text{ h}]{\beta^-} ^{143}\text{Pr} \qquad ^{161}\text{Gd} \xrightarrow[3,7\text{ m}]{\beta^-} ^{161}\text{Tb} \qquad ^{149}\text{Nd} \xrightarrow[1,8\text{ h}]{\beta^-} ^{149}\text{Pm}$$

topes de ces éléments nous avons alors utilisé la spectrométrie du rayonnement γ . Les raies de ces différents éléments furent identifiées en utilisant des étalons zirconium à des teneurs différentes d'hafnium, des étalons protoactinium et tantale. En étudiant le spectre γ du précipité

de phosphate de zirconium nous avons pu identifier certaines raies et doser des éléments comme le protoactinium (fig. 17-18). C'est un des cas où la spectrométrie du rayonnement γ permet d'éviter des traitements chimiques poussés.

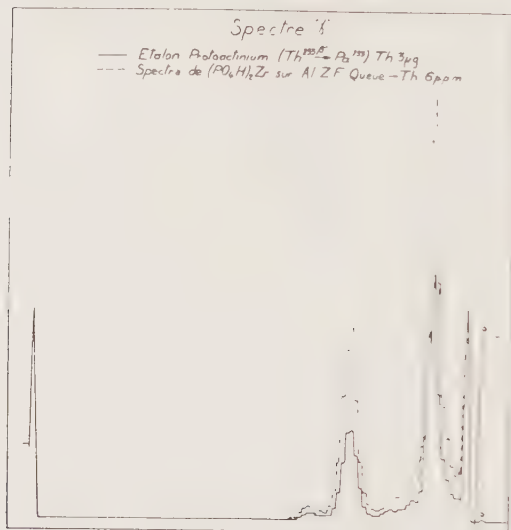


Fig. 17. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le protoactinium isolé dans un échantillon d'aluminium prélevé en queue d'un barreau de « zone fondue ».

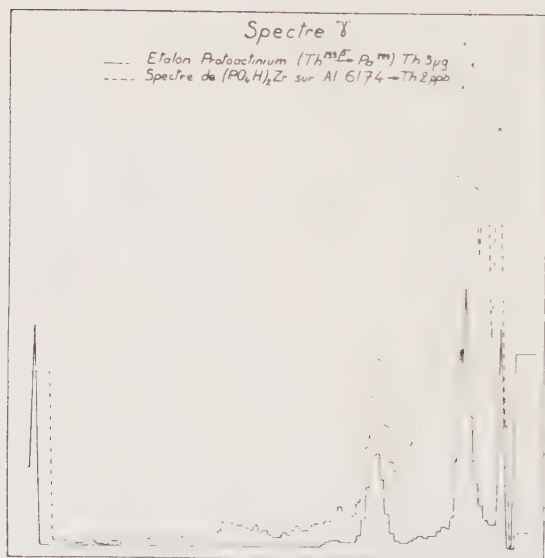


Fig. 18. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le protoactinium dans un aluminium de titre conventionnel 99,999 p. 100.

5° Groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin (tableau X).

— Les « entraîneurs » de ce groupe ont été ajoutés avant la précipitation des éléments du groupe des hydroxydes. L'adsorption de ces éléments (à part le cobalt) est faible sur les groupes précédents.

TABLEAU X. — Séparation du groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin.

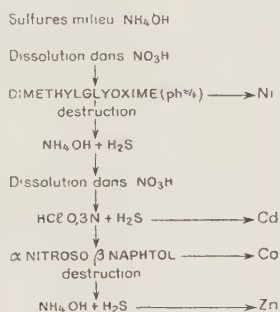


TABLEAU XI

Groupe des éléments dont les sulfures sont précipités en milieu alcalin. Rendement de la séparation de chaque élément et adsorption des radioisotopes de ce groupe sur les précipités des autres groupes.

	Ni (p. 100)	Cd (p. 100)	Co (p. 100)	Zn (p. 100)
SH_2 acide.	≤ 1	$\leq 0,3$	$\leq 0,08$	$\leq 0,3$
Hydroxydes	≤ 15	≤ 12	$\simeq 25$ à 75	≤ 14
SH_2 alcalin	$\simeq 85$	$\simeq 85$	75 à 25	$\simeq 85$

La solution venant des hydroxydes est saturée 5 minutes par l'hydrogène sulfuré puis portée à ébullition pendant le même temps ; finalement on la traite de nouveau 5 minutes par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est filtré et sur le filtrat on effectue une deuxième précipitation avec 6 mg de chacun des entraîneurs : cadmium, cobalt, zinc, nickel.

a) *Séparation du nickel.* — Les deux précipités sont dissous à ébullition dans l'acide nitrique ; la pulpe de papier et le soufre sont ensuite éliminés par filtration. On concentre à 1 cm^3 et après addition de 3 cm^3 d'acide acétique, 10 cm^3 d'eau, on amène à $\text{pH } 4$ avec de l'ammoniaque dilué. Le nickel est alors précipité par 10 cm^3 d'une solution de diméthylglyoxime à 1 p. 100. Une deuxième précipitation est effectuée

sur le filtrat avec 6 mg de nickel entraîneur. Les deux précipités sont joints pour être traités.

Après destruction de l'excès de diméthylglyoxime par l'acide nitrique on chasse ce dernier par l'acide chlorhydrique. La solution est neutralisée jusqu'à franche alcalinité avant d'être saturée par l'hydrogène sulfuré dans les conditions définies ci-dessus. Un deuxième précipité est effectué après addition de 6 mg de cadmium, cobalt, zinc.

b) *Séparation du cadmium, du zinc et du cobalt.* — Ces deux précipités sont dissous dans l'acide nitrique et l'on filtre la pulpe de papier avant de concentrer la solution presque à sec. Après s'être placé en milieu acide chlorhydrique 0,3N par addition de 1 cm³ d'acide chlorhydrique 6N et 20 cm³ d'eau on sature la solution par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le sulfure de cadmium. Un deuxième précipité est effectué après addition de 6 mg de cadmium entraîneur. Sur le filtrat on précipite l' α -nitroso β -naphтол de cobalt, comme nous l'avons vu précédemment.

Après filtration l'excès d' α -nitroso β -naphтол est détruit par l'acide nitrique et l'on neutralise avec l'ammoniaque avant de saturer la solution par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le zinc. Un deuxième précipité est effectué sur le filtrat.

La précipitation des sulfures en milieu franchement alcalin entraîne les traces des isotopes des groupes sulfures insolubles en milieu acide fort dilué et hydroxydes qui peuvent se trouver encore dans la solution d'où la nécessité de purifier chaque radioisotope.

Le tableau XI montre les rendements des séparations pour le nickel, le cobalt, le cadmium et le zinc; il indique les pertes possibles par adsorption sur les précipités des autres groupes. Dans le cas du cobalt (période 5,3 ans — rayonnement γ énergétique — grande activité spécifique) il est facile d'isoler la fraction qui a été entraînée sur les hydroxy les et de la réunir à la fraction précipitée dans le groupe des sulfures alcalins. Pour le nickel, le cadmium et le zinc, on sera conduit, si l'on veut un dosage très précis, à modifier le mode opératoire décrit: on introduira les « entraîneurs » en une seule fois avant la précipitation des hydroxydes et on utilisera seulement l'entraîneur cobalt pour les secondes précipitations des sulfures alcalins. On pourra alors, après la mesure de la radioactivité des précipités radiochimiquement purs, déterminer avec exactitude les rendements des traitements chimiques effectués pour isoler et purifier les radioisotopes; il suffira de doser les « entraîneurs ».

c) *Traitements de purification.* — 1° NICKEL. — Les deux précipités de diméthylglyoxime de nickel sont dissous dans l'acide nitrique et l'on détruit le composé organique. On précipite d'abord un sulfure

TABLEAU XII

Adsorption des radioisotopes du cadmium, du cobalt et du zinc sur les précipités de nickel, de cadmium et de cobalt.

	Ni (p. 100)	Cd (p. 100)	Co (p. 100)	Zn (p. 100)
Diméthylglyoxime . . .		$\leq 0,01$	$\leq 0,3$	$\leq 0,02$
Sulfure de cadmium. . .			$\leq 0,1$	$\leq 1,6$
α -Nitroso β -naphtol Co . .				$\leq 0,5$

de cuivre en milieu acide (3 mg de cuivre entraîneur) puis un hydroxyde de fer (1 mg de fer entraîneur) qui est lavé par de l'ammoniaque bouillant. Ce traitement de purification est renouvelé jusqu'à inactivité des précipités. Finalement on précipite une diméthylglyoxime de nickel dans les conditions précédemment énoncées.

2° CADMIUM. — Le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique 6N et l'on ajoute 3 mg de cuivre avant d'effectuer la précipitation d'un sulfure en milieu acide. Si ce dernier présente une activité assez importante il pourra être nécessaire d'en effectuer un second. Par mesure de précaution nous effectuons également un précipité d'hydroxyde de fer. Le cadmium est finalement précipité sous forme de sulfure en milieu chlorhydrique 0,3N.

3° COBALT. — Les deux précipités d' α -nitroso β -naphtol sont dissous par l'acide nitrique et après destruction du réactif organique le sulfure de cobalt est précipité en milieu alcalin par l'hydrogène sulfuré. Après redissolution dans l'acide nitrique le cobalt est précipité par l' α -nitroso β -naphtol.

4° ZINC. — Dernier de son groupe il entraîne les traces des éléments non précipités avant lui. Il faut donc effectuer plusieurs précipités d'hydroxyde de fer par l'ammoniaque et également un précipité de sulfure de cuivre en milieu acide. Grâce à ces traitements de purification nous obtenons les périodes du zinc sur les précipités de sulfures (fig. 19 20). La méthode consistant à former un zincate de sodium soluble, bien que théoriquement intéressante, ne nous a pas donné satisfaction. Dans certains cas on a observé qu'une partie du zinc s'adsorbait sur les hydroxydes de fer précipités par de la soude.

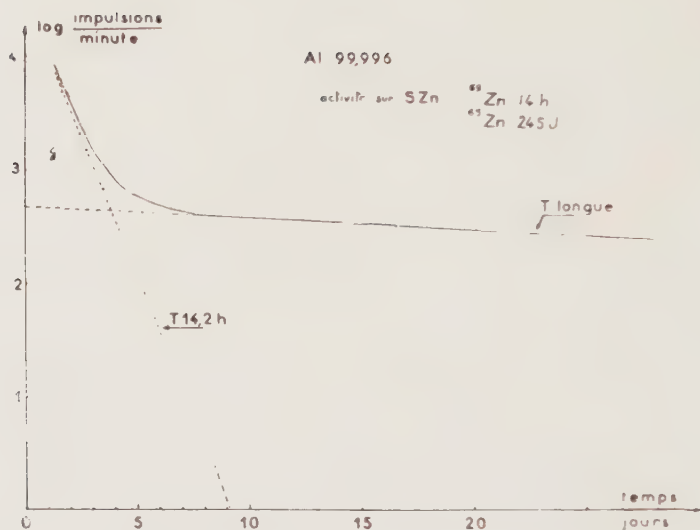


Fig. 19. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité de sulfure de zinc après traitement de purification.

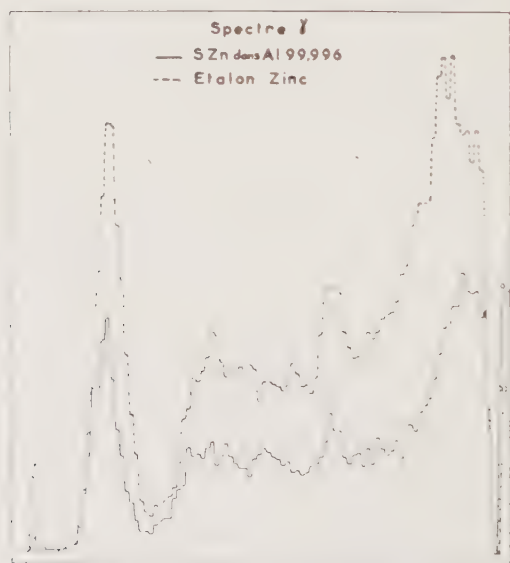
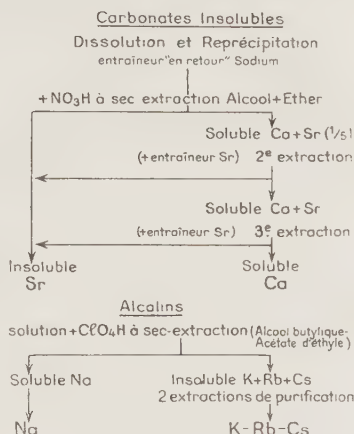


Fig. 20. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de sulfure de zinc (le même que fig. 19).

6° Groupe des alcalino-terreux (tableau XIII). — Après la précipitation du groupe des sulfures alcalins, la solution est concentrée : on observe parfois la formation d'un précipité blanchâtre de soufre qui est joint, après filtration, aux sulfures alcalins. Après addition de 6 mg des entraîneurs calcium et strontium, le filtrat est neutralisé par l'ammoniaque avant addition de carbonate d'ammonium en solution saturée (préparée au moment de l'emploi). Après chauffage modéré on laisse

TABLEAU XIII. — Séparation du groupe alcalino-terreux et du groupe alcalin.



reposer la solution une demi-heure avant de filtrer ; sur le filtrat on ajoute les mêmes entraîneurs et une seconde précipitation est effectuée.

Les rendements sont de l'ordre de 75 p. 100.

Comme le nickel, mais de façon encore moins reproductible, le calcium et le strontium peuvent être entraînés par la précipitation des hydroxydes.

En présence de ces éléments, pour obtenir un dosage très précis, on procédera comme nous l'avons indiqué pour le nickel : addition des « entraîneurs », en une seule fois, avant la précipitation des hydroxydes et dosage chimique de ceux-ci après la purification radiochimique.

a) *Traitements de purification des carbonates.* — Les précipités de carbonate obtenus sont pollués surtout si l'on a travaillé dans des flux où la réaction (n, α) sur l'aluminium donne du sodium 24. Le premier traitement consiste en une redissolution et une reprécipitation des carbonates en présence de sodium entraîneur en retour, puis quand l'activité du précipité est constante on effectue des précipitations d'hydroxydes de fer entraîneur.

Le baryum n'est pas dosé dans ce groupe, son isotope de longue

période s'activant très mal. Cependant, en présence d'uranium, on peut obtenir du baryum de fission que l'on séparera très bien en insolubilisant le chlorure de baryum par l'alcool. Après filtration, l'alcool est chassé et l'on précipite un carbonate. Nous nous trouvons ramenés au cas précédent.

b) *Séparation du calcium et du strontium.* — La séparation du calcium et du strontium s'effectue en utilisant la solubilité du nitrate de calcium dans le mélange éther-alcool à parties égales. Le précipité final de carbonate est dissous dans l'acide nitrique et l'on concentre à siccité. L'opération est recommencée trois fois avec 10 cm³ d'acide nitrique à chaque fois. Ensuite on effectue l'extraction par 35 cm³ du mélange alcool-éther.

En effectuant des essais synthétiques avec du calcium et du strontium radioactifs nous avons pu constater que 22 p. 100 du strontium passaient en solution (tableau XIV).

TABLEAU XIV

Solubilité respective des nitrates de calcium et de strontium dans un mélange alcool-éther 1/1.

Insoluble		Soluble	
Ca 0,7 p. 100	Sr 78 p. 100	Ca 99 p. 100	Sr 22 p. 100

Il est donc nécessaire de purifier le calcium vis-à-vis du strontium ; pour ce faire la phase organique est additionnée de 6 mg de strontium puis concentrée à sec avant d'être reprise par un peu d'acide chlorhydrique dilué. On précipite alors un carbonate qui est ensuite transformé en nitrate et une nouvelle extraction est effectuée. On répète le même traitement sur la phase organique et finalement les trois insolubles sont joints, redissous et reprécipités sous forme de carbonate de strontium. Sur la phase organique on précipite alors le carbonate de calcium (tableau XV).

TABLEAU XV

Rendements des séparations par extraction des nitrates de calcium et de strontium.

CO ₃ Sr 85 p. 100	CO ₃ Ca 92 p. 100
Pollution Ca 2,1 p. 100	Pollution Sr 2 p. 100

7° Groupe des alcalins (tableau XIII). — Ce groupe comprend le sodium, le potassium, le cæsium et le rubidium. La séparation s'effectue sous forme de perchlorates insolubles de potassium, cæsium, rubidium, le perchlorate de sodium étant soluble dans le mélange acétate d'éthyle-alcool butylique.

Après avoir précipité les carbonates, on ajoute les entraîneurs suivants : potassium 30 mg, rubidium 8 mg, cæsium 5 mg. Ces entraîneurs peuvent être ajoutés avant la précipitation des carbonates et jouent ainsi le rôle d'« entraîneurs en retour ». On chasse alors le chlorure d'ammonium par chauffage et après addition de 5 cm³ d'acide perchlorique, 10 cm³ d'eau et 1 g de chlorure de sodium, on amène à sec. L'insoluble obtenu est alors repris par 10 cm³ d'eau, 5 cm³ d'acide perchlorique et on recommence la même opération. Au total trois traitements sont nécessaires. Les perchlorates alcalins sont traités par 100 cm³ du mélange acétate d'éthyle-alcool butylique (1/1). Après filtration on ajoute 1 g de chlorure de sodium à l'insoluble que l'on transforme en perchlorate comme précédemment puis on effectue une nouvelle extraction ; on répète le traitement trois fois. Finalement l'insoluble est redissous et l'on effectue une série de précipitations d'hydroxydes de fer tant que ceux-ci sont radioactifs. Les trois phases organiques sont concentrées en une seule et on détermine la radioactivité du sodium sur une prise aliquote.

Nous n'avons pas cherché à séparer les uns des autres le potassium, le rubidium et le cæsium car nous avons toujours trouvé de très faibles activités alors que ces éléments acquièrent une forte activité spécifique.

Le dosage du sodium peut être faussé par la réaction $^{27}\text{Al} (n, \alpha) ^{24}\text{Na}$ (1) produite par les neutrons rapides d'une énergie supérieure à 3,3 MeV. En choisissant dans le réflecteur de graphite une position convenable on peut réduire cette cause d'erreur à moins de 0,2 p. p. m. L'adsorption des alcalins sur les différents groupes est faible (tableau XVI).

TABLEAU XVI

Adsorption des radioisotopes des éléments alcalins sur les précipités des autres groupes.

	Cæsium + rubidium (p 100)
SH ₂ acide.	≤ 0,4
Hydroxyde	0,2 à 0,5
SH ₂ alcalin	0,6 à 4
CO ₃ ²⁻	≤ 0,1

Nous obtenons finalement les rendements suivants : 75 p. 100 pour le sodium et 85 p. 100 pour le rubidium, le cæsium et le potassium.

Remarque. — A partir du filtrat des sulfures alcalins il est nécessaire de travailler dans des béchers en quartz. Nous avons en effet constaté des échanges isotopiques faibles entre le sodium du verre et le sodium de la solution. Cet échange isotopique se développe surtout lorsque l'on chasse le chlorure d'ammonium par des chauffages énergiques. On peut fixer environ 2 p. 100 de sodium dans des béchers en pyrex tandis que dans des béchers en quartz aucune activité de sodium 24 fixé par échange isotopique n'est révélée.

Discussion des résultats analytiques.

Les tableaux XVII, XVIII et XIX donnent les résultats des analyses effectuées au Laboratoire de Vitry sur des échantillons d'aluminiums de différentes puretés et en particulier sur des échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » (15).

A. **Aluminium industriel raffiné par double électrolyse.** — Cette méthode d'analyse systématique nous a permis de préciser le titre réel des échantillons d'aluminium préparé industriellement qui sont définis habituellement par un titre conventionnel ne tenant compte que des teneurs en fer, cuivre et silicium. Les titres des échantillons d'aluminiums de puretés différentes obtenus par la mesure de la résistance résiduelle à basse température (méthode employée depuis plusieurs années au Laboratoire de Vitry) ne coïncident pas avec les titres conventionnels. Nos analyses montrent bien que le titre réel de l'aluminium industriel est très différent du titre conventionnel. Dans les échantillons A et B nous trouvons respectivement 36 et 21 p. p. m. d'impuretés dosées, ces valeurs ne tenant pas compte du soufre, phosphore et baryum dont la teneur peut s'élever à 24 p. p. m. dans l'échantillon A alors que les titres conventionnels ne tiennent compte que de 7 et 11 p. p. m. respectivement pour les échantillons A et B.

Le classement par mesure des résistivités à basse température de ces aluminiums est le même que celui obtenu par l'analyse systématique. Pour l'échantillon A le titre obtenu par résistivité est de 99,993 à 99,994 p. 100, en tenant compte des impuretés soufre, phosphore et baryum (24 p. p. m.) nous trouvons une concentration globale de 60 p. p. m. d'impuretés ce qui donne un titre de 99,994 p. 100.

Au cours de notre travail, nous avons tout particulièrement poussé la séparation des éléments du groupe des terres rares dont la présence dans l'aluminium avait déjà été montrée (1). Ceci nous a conduit à mettre en évidence dans l'aluminium industriel raffiné par double élec-

trolyse une dizaine d'éléments des terres rares, l'yttrium et le scandium ; la concentration globale de ces éléments est de l'ordre de la partie par million.

TABLEAU XVII

Analyses d'échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse :

— Échantillon A : titre conventionnel 99,9993 p. 100.

— Échantillon B : titre conventionnel 99,9989 p. 100.

— Échantillon C : titre conventionnel 99,998 p. 100.

Éléments	Aluminium raffiné A	Aluminium raffiné B	Aluminium raffiné C
Cuivre	1,9	2,7	1,9
Arsenic	0,15	0,05	0,08
Antimoine	1,2	0,55	0,17
Uranium	0,002	0,01 à 0,02	0,002
Fer	3	3	
Gallium	0,3	0,06	0,02
Manganèse	0,3	0,6	0,1
Thorium		0,002	
Scandium	0,4 à 0,5	0,7 à 0,9	1 à 1,5
Yttrium	0,02 à 0,04		
Lutécium	0,002 à 0,004		
Holmium	0,005 à 0,01		
Gadolinium	0,02 à 0,04		
Terbium	0,003 à 0,006		
Samarium	0,005 à 0,01		
Néodyme	0,1 à 0,2		
Praséodyme	0,05 à 0,1		
Cérium	0,3 à 0,6		
Lanthane	0,01		
Nickel	2,3	0,5	0,5
Cadmium	3,5	0,35	0,01
Zinc	20	2,4	0,3
Cobalt	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01
Sodium	1 à 2		≤ 0,20
Potassium	≤ 0,05	≤ 0,01	0,3

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XVIII

Analyse d'échantillons d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Les quatre premières colonnes de résultats montrent les variations de concentration des différentes impuretés le long du barreau. Dans la dernière colonne on donne les concentrations en impuretés d'un échantillon d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » en nacelle d'alumine.

Dans ces échantillons le fer a été dosé à la pile EL3 de Saclay. La limite de détection pour cet élément est de 0,1 à 0,2 p. p. m.

Éléments	Aluminium zone fondue nacelle graphite sous vide				Aluminium zone fondue nacelle Al_2O_3
	Tête	Tête + 10 cm	Tête + 20 cm	Queue	
Cuivre	0,02	0,08	0,02	28,6	0,08
Arsenic.	0,0004	0,0005	0,0015	1,28	0,001
Antimoine	0,004	0,003	0,003	40	0,002
Uranium				0,5 à 1	
Fer	$\leq 0,2 (*)$	$\leq 0,2 (*)$	$\leq 0,2 (*)$		
Gallium.	0,002	0,0015	0,02	9 à 10	0,05
Manganèse.	0,2 à 0,3	0,2 à 0,3	0,1 à 0,2	0,3	0,15
Thorium				6	
Scandium	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	0,4 à 0,5	$\approx 0,5$	0,4 à 0,5
Yttrium.		$\ll 0,001$		≈ 1	$\ll 0,001$
Lutécium		$\ll 0,0001$		$\approx 0,05$	$\ll 0,0001$
Holmium		$\ll 0,0001$		$\approx 0,3$	$\ll 0,0001$
Gadolinium.		$\ll 0,01$		≈ 1	$\ll 0,01$
Terbium		$\ll 0,001$		$\approx 0,2$	$\ll 0,001$
Samarium		$\ll 0,0001$		$\approx 0,5$	$\ll 0,0001$
Néodyme		$\ll 0,01$		≈ 4	$\ll 0,01$
Praséodyme		$\ll 0,001$		$\approx 2,5$	$\ll 0,001$
Cérium		$\ll 0,01$		≈ 20	$\ll 0,01$
Lanthane		$\ll 0,001$		≈ 5	$\ll 0,001$
Nickel				5	< 1
Cadmium	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,2$	0,02 à 0,07
Zinc	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	1
Cobalt	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Sodium.	$< 0,2$	$< 0,2$	$< 0,2$		$< 0,2$
Potassium	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$	$\ll 0,01$

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XIX

Liste des éléments non détectés dans les différents échantillons d'aluminium raffiné par double électrolyse et dans l'aluminium de « zone fondue ».
[10^{12} n/cm²/sec].

Mercure	0,01	Chrome	0,01
Sélénium	0,01	Zirconium	0,2
Tellure	0,05	Hafnium	0,01
Palladium	0,001	Tantale	0,01
Bismuth	0,1	Calcium	0,5
Argent	0,1	Strontium	0,5
Or	0,0001	Césium	0,01
Tungstène	0,002	Rubidium	0,01
Molybdène	0,1		
Indium	0,01		
Fer	1		

Note : Limites de détection des éléments non décelés exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

B) Aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». — L'analyse des impuretés résiduelles de l'aluminium de très haute pureté obtenu par la méthode de la « zone fondue » était une des raisons principales qui ont conduit au développement de cette méthode d'analyse systématique. Les tableaux XVI et XVII donnent quelques-uns des résultats que nous avons obtenus. On peut observer que parmi les impuretés dosées celles dont les concentrations sont les plus élevées, scandium et manganèse, représentant globalement 0,5 à 0,7 p. p. m. constituent au moins les trois quarts de la concentration totale des impuretés résiduelles dosées dans l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Ces éléments qui étaient présents à de très faibles concentrations relatives $\frac{0,2 \text{ p. p. m.}}{60 \text{ p. p. m.}}$ et $\frac{0,5 \text{ p. p. m.}}{60 \text{ p. p. m.}}$ dans l'aluminium raffiné par double électrolyse (A) ne sont pratiquement pas éliminés par la méthode de la « zone fondue ». Par contre, les teneurs des autres impuretés comme le cuivre, l'antimoine, le fer, l'uranium, le gallium, le sodium, le zinc, le nickel, le cadmium, l'arsenic sont abaissées dans de très fortes proportions ; les concentrations des éléments du groupe des terres rares deviennent si faibles qu'elles sont nettement inférieures aux limites de détection pourtant extrêmement petites. Le tableau XVI permet d'observer les variations de concentration de quelques impuretés dans l'aluminium au long d'un barreau traité par « zone fondue ».

C) Dosages sur prises séparées (*). — Les dosages du baryum, du soufre et du phosphore exigent des conditions spéciales d'irradiation ou néces-

(*) La description de ces dosages sera présentée dans un mémoire du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1960.

sitent une très grande rapidité de séparation chimique et ne peuvent pour ces raisons être effectués dans le cadre de cette analyse systématique.

Ces dosages nous ont permis de montrer que les teneurs en baryum dans l'aluminium raffiné par double électrolyse peuvent atteindre 20 p. p. m.

Dans l'aluminium (A) la concentration en baryum est de 6 ± 1 p. p. m., mais par contre dans l'aluminium C on trouve moins de 0,1 p. p. m. de cet élément.

Le traitement par « zone fondue » élimine le baryum dont la teneur est, dans ce métal, inférieure ou égale à 0,03 p. p. m.

Le soufre et le phosphore ont été également éliminés par le traitement par « zone fondue » ($S \leq 1$ p. p. m., $P \leq 0,04$ p. p. m.) de l'aluminium raffiné (A) par double électrolyse qui contenait 3 p. p. m. de phosphore et 15 p. p. m. de soufre.

CHAPITRE III

Analyse systématique du fer après irradiation dans les neutrons.

Nous avons été obligés d'effectuer certaines modifications de la technique expérimentale (réactif d'attaque, élimination du métal de base) qui ont entraîné quelques changements dans le schéma des séparations chimiques. Nous avons cependant conservé les grandes lignes du mode opératoire mis au point pour l'aluminium (tableau XX).

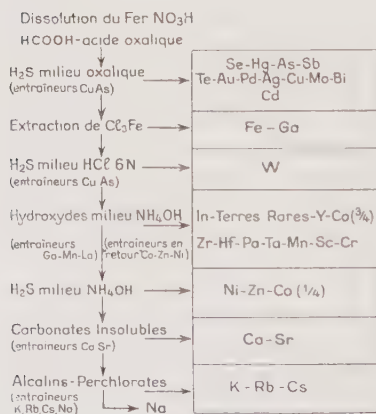


TABLEAU XX. — Schéma, pour le fer, des séparations chimiques effectuées pour séparer en sept groupes les radioisotopes des impuretés.

Technique opératoire. — A) Irradiation et dissolution de l'échantillon.

— La technique d'irradiation est la même que pour l'aluminium ; on évitera cependant d'irradier un échantillon massif de fer. Nos éprouvettes sont des plaques d'une épaisseur de 2/10 de millimètre.

Après irradiation, l'échantillon de fer est décapé dans l'acide nitrique dilué, séché, pesé, puis dissous par 10 cm³ d'acide nitrique concentré (le fer s'attaque très mal dans l'acide chlorhydrique). Après dissolution l'excès d'acide nitrique est chassé par ébullition et les dernières traces sont éliminées par quelques gouttes d'acide formique. La solution est alors diluée à 50 cm³ avec de l'eau et on ajoute 3 g d'acide oxalique pour former le complexe oxalique du fer ferrique qui empêche ce dernier d'intervenir au moment de la précipitation des sulfures insolubles en milieu acide oxalique.

B) Groupe des sulfures précipitant en milieu oxalique. — Après addition de 3 mg de cuivre et de 6 mg d'arsenic entraîneurs la solution est saturée par l'hydrogène sulfuré. Quatre précipitations, faites avec les mêmes quantités d'entraîneurs, sont nécessaires pour obtenir la quasi-totalité des radioisotopes des éléments dont les sulfures sont insolubles en milieu oxalique. Des essais synthétiques nous ont montré que les radioisotopes des éléments suivants précipitent quantitativement : cuivre, molybdène, bismuth, arsenic, antimoine, argent, tellure, or, palladium. Le tungstène par contre n'est entraîné qu'à 2 à 3 p. 100 sur ce groupe tandis que le cadmium, qui ne précipite pas en milieu chlorhydrique, est ici entraîné quantitativement.

La distillation des bromures est effectuée comme dans le cas de l'aluminium. Les quantités de réactifs utilisées sont les mêmes ainsi que les séparations chimiques sur le distillat.

Sur le résidu de distillation on précipite les sulfures en milieu sulfurique dilué ; les séparations chimiques sur ces sulfures redissous sont les mêmes que dans le cas de l'aluminium. Dans le filtrat de la précipitation des trois sulfures nous trouvons les traces de tungstène entraînées ainsi que le cadmium. On élimine d'abord les traces de tungstène en les coprecipitant sur l' α -benzoïne oximate de molybdène en milieu sulfurique normal et après destruction de l'excès de réactif organique le filtrat est concentré au maximum puis neutralisé par l'ammoniaque. Après addition de 6 mg de cadmium entraîneur on sature la solution par l'hydrogène sulfuré ; au total deux précipitations sont effectuées avec la même quantité d'entraîneur cadmium.

Les précipités de cadmium ainsi obtenus sont purifiés de la façon suivante : après dissolution dans l'acide nitrique on concentre au maximum et on filtre la pulpe de papier. Le filtrat est concentré à nouveau puis repris par de l'acide chlorhydrique 4N. On ajoute alors 6 mg de cuivre entraîneur et par action de l'hydrogène sulfuré on élimine les dernières traces des éléments dont les sulfures sont insolubles en milieu

acide fort dilué. Ce traitement sera répété jusqu'à obtention d'un précipité de sulfure inactif. Finalement le cadmium sera précipité sous forme de sulfure en milieu chlorhydrique 0,3N.

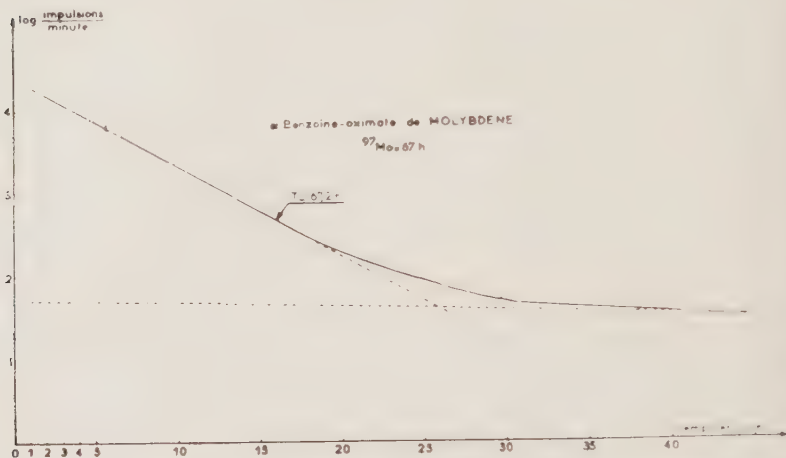


Fig. 21. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène.

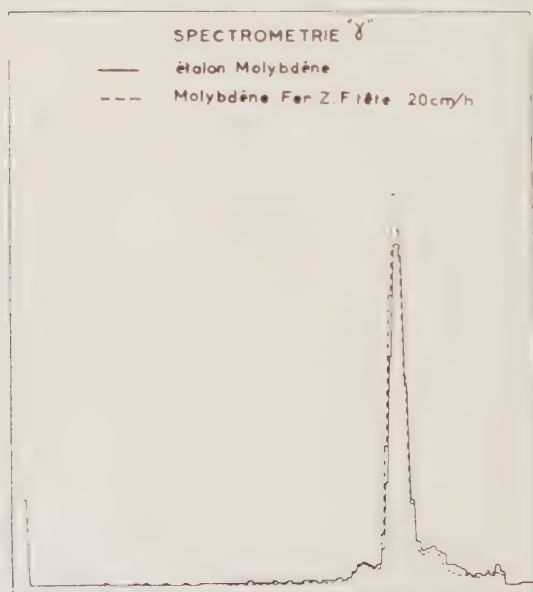


Fig. 22. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène (le même que fig. 21).

Les rendements des séparations pour l'or, le palladium, le tellure, l'argent, le cuivre, le molybdène, le bismuth et l'antimoine sont les mêmes que dans le cas de l'analyse de l'aluminium. Par contre le sulfure d'arsenic précipite moins bien en milieu oxalique, ce qui abaisse un peu le rendement de la séparation. Ce mode opératoire nous a permis de mettre en évidence le molybdène (fig. 21 et 22).

C) Élimination du métal de base. — a) *Extraction du fer et du gallium.* — La solution venant de la précipitation des sulfures en milieu oxalique est concentrée à 10 cm³ environ avant addition de 5 cm³ d'acide chlorhydrique 12N et 10 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes; de cette façon on détruit l'acide oxalique, par conséquent le complexe du fer. L'opération sera répétée de nombreuses fois et de temps en temps on concentrera à sec pour vérifier l'absence d'oxalate (coloration verte); au total il faut environ 100 g d'eau oxygénée à 110 volumes. Cette destruction devra être complète si l'on ne veut pas risquer les pollutions dues aux isotopes 55 et 59 du fer sur les précipités du groupe des hydroxydes par suite d'une mauvaise extraction à l'éther. La destruction étant complète on ajoute 5 cm³ d'acide chlorhydrique 12N et 6 mg de lanthane, nickel, cobalt, zinc entraîneurs puis la solution est amenée à sec. On reprend par 21 cm³ d'acide chlorhydrique 12N, 10 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes et après refroidissement dans la glace on extrait le chlorure ferrique par deux fois 70 cm³ d'éther. On ajoute à la phase aqueuse 10 mg de fer « entraîneur » sous forme de chlorure ferrique et l'on procède à deux nouvelles extractions par 70 cm³ d'éther.

b) *Séparation du fer et du gallium.* — En extrayant le chlorure ferrique on extrait également le chlorure de gallium. Après évaporation de l'éther et addition de 6 mg de gallium entraîneur on précipite le fer par la soude. La majeure partie du fer étant éliminée on effectuera, après addition de 10 mg de fer, une nouvelle précipitation d'hydroxyde; ce traitement est recommencé jusqu'à l'inactivité de ces précipités. Le filtrat est finalement acidifié et on précipite le gallium par l'ammoniaque.

D) Dosage du tungstène. — a) *Précipitation du tungstène.* — Après extraction des chlorures la phase aqueuse est concentrée à 1 cm³ et reprise par de l'acide chlorhydrique 6N; on ajoute alors les entraîneurs cuivre et arsenic (6 mg de chaque), du chlorhydrate d'hydrazine et on sature par l'hydrogène sulfuré. Il est parfois nécessaire de faire cinq ou six précipités de sulfures pour entraîner tout le tungstène; cet élément ne précipitant pas quantitativement dans le groupe des hydroxydes, c'est pourquoi il est préférable de le séparer avant la précipitation des radioisotopes de ce groupe.

b) *Purification du tungstène*. — Les différents précipités de sulfures de cuivre et d'arsenic sont redissous par 2 cm³ d'acide sulfurique concentré et 5 cm³ d'acide nitrique. On dilue à 65 cm³ avec de l'eau et

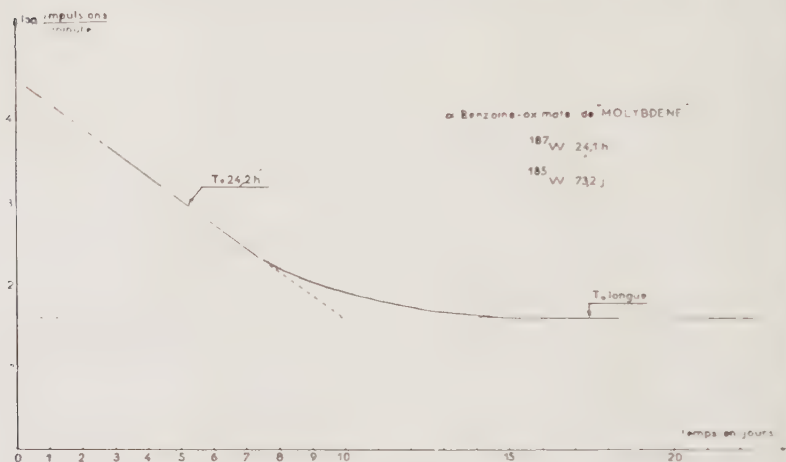


Fig. 23. — Courbe de décroissance de la radioactivité recueillie sur un précipité d'alpha benzoïne oxime de molybdène entraînant le tungstène.

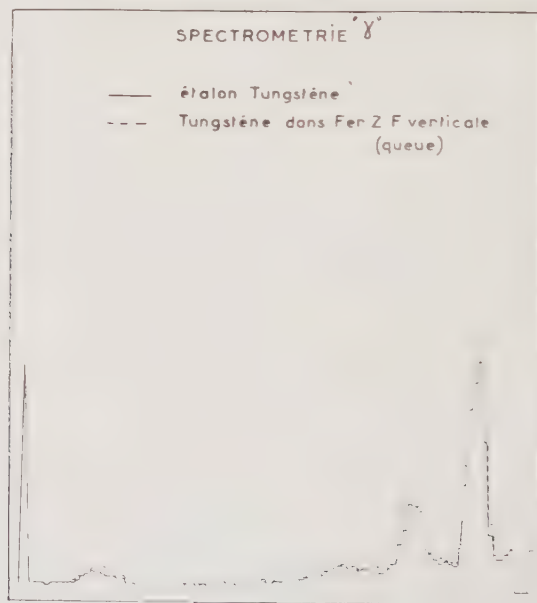


Fig. 24. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par un précipité de tungstène (le même que fig. 23).

l' α -benzoïne oximate de molybdène est précipité après addition de 6 mg d'entraîneur molybdène et 10 cm³ d'une solution d' α -benzoïne oxime à 2 p. 100 (fig. 23 et 24). On effectue un deuxième précipité sur le filtrat avant de concentrer la solution et de détruire l'excès de réactif par l'acide nitrique. Après dilution à 50 cm³ on précipite un sulfure avec le cuivre et l'arsenic entraîneurs présents en solution pour s'assurer qu'aucune autre radioactivité, due au groupe des sulfures insolubles en milieu acide, n'est présente. Pour doser le tungstène, on tiendra compte du tungstène précipité sur les sulfures en milieu oxalique. Le rendement global est de 92 p. 100, on extrait moins de 5 p. 100 de tungstène avec le trichlorure de fer.

E) Groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal. — Après la coprécipitation du tungstène sur les sulfures de cuivre et d'arsenic, la solution est concentrée de façon à chasser les ions chlore au maximum. On précipite alors un premier hydroxyde non oxydé avec le lanthane entraîneur, ajouté au moment de l'extraction des chlorures, en neutralisant par l'ammoniaque. Sur le filtrat plusieurs précipités sont effectués avec 3 mg de manganèse et 3 mg de gallium en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes pour précipiter le bioxyde de manganèse.

Les différents précipités sont réunis et dissous dans l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée pour dissoudre le bioxyde de manganèse. Sur la solution obtenue on commencera directement par l'extraction du tribromure d'indium par l'éther. Les rendements obtenus sont les mêmes que dans le cas de l'aluminium.

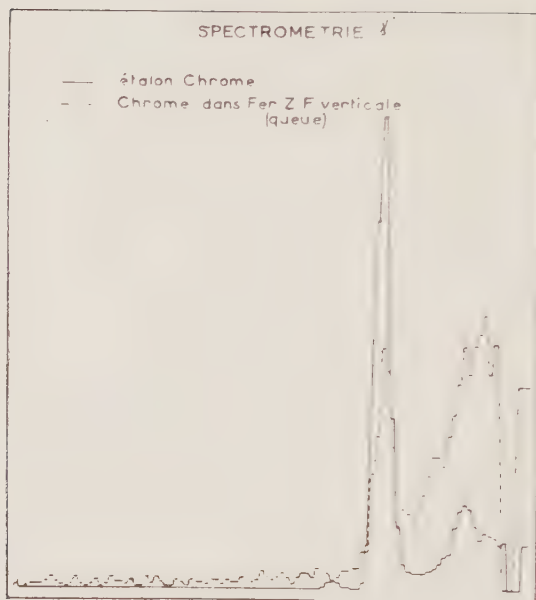
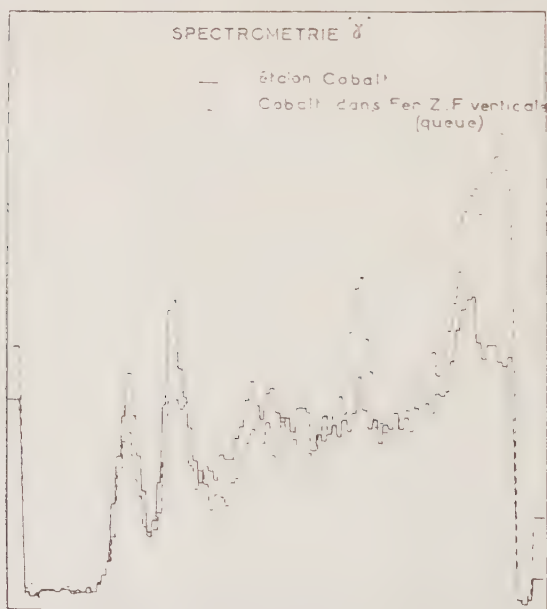
Rappelons que dans les neutrons rapides nous pouvons avoir la réaction $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ qui fausse le dosage du manganèse.

F) Groupe des sulfures insolubles en milieu alcalin. Carbonates insolubles. Alcalins. — A partir des sulfures insolubles en milieu alcalin le mode opératoire est le même que dans le cas de l'analyse de l'aluminium. On pourra précipiter le sulfure de cadmium qui purifiera le cobalt et le zinc des dernières traces des sulfures insolubles en milieu acide.

Pour les alcalino-terreux et les alcalins un soin particulier sera apporté à la précipitation des hydroxydes de fer purificateurs vis-à-vis de l'élément de base qui a une période de 45 jours.

En utilisant ce mode opératoire nous avons pu mettre en évidence certaines impuretés que nous n'avons pas rencontrées dans les différents échantillons d'aluminium analysés, comme par exemple : le chrome (fig. 25), le cobalt (fig. 26).

Discussion des résultats analytiques. — Les tableaux XXI, XXII, XXIII donnent les résultats des analyses effectuées sur différents échantillons de fer étudiés au Laboratoire de Vitry (16) (17).

Fig. 25. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le chrome.Fig. 26. — Spectrométrie du rayonnement γ émis par le cobalt.

A) Purification du fer par électrolyse. — La première purification du fer est effectuée par électrolyse. Cette opération permet, dans certaines conditions (14), d'abaisser nettement les teneurs des différentes impuretés comme le montrent les résultats obtenus (tableau XXI). Ce fer électrolytique est ensuite purifié par la méthode de la « zone fondue » (tableau XXII).

Le fer de « zone fondue » D a été préparé à partir d'un fer extrait sous forme de trichlorure par l'éther ; l'analyse montre l'élimination du nickel par ce traitement mais fait nettement ressortir la nécessité de l'électrolyse pour éliminer le cuivre par exemple qui s'élimine mal par zone fondue. L'utilisation de ces deux traitements de purification (électrolyse et extraction) en cascade ont permis d'obtenir des fers de plus haute pureté.

B) Purification du fer par la méthode de la « zone fondue ». — L'analyse a montré qu'un traitement de purification à une vitesse de déplacement de la « zone fondue » de 20 cm/heure n'élimine plus les impuretés (fer zone fondue C).

Pour être traité par la méthode de la zone fondue horizontale, le fer est placé dans une nacelle de chaux ; c'est le cas du fer « zone fondue » A (tableau XXII). L'analyse montre que toutes les impuretés sauf le molybdène, sont très bien éliminées. Si nous comparons les teneurs en molybdène en tête de ce barreau et dans le fer déposé par électrolyse (tableau XXI) nous trouvons respectivement 4,5 et 2 p. p. m. Il y a donc pollution suivie d'un déplacement par « zone fondue » puisque la teneur en molybdène atteint 15,5 p. p. m. en queue de ce même barreau. La nacelle de chaux présentant des traînées bleues, ces traces ont été attribuées à du bleu de molybdène, cette impureté étant amenée par les résistances des fours électriques dans lesquels les nacelles de chaux subissent une cuisson.

En raison de cette pollution des essais de purification du fer ont été effectués en « zone fondue flottante ». Dans ce procédé le barreau de fer pur est fixé par ses extrémités à deux tiges en acier doux qui le maintiennent verticalement. L'analyse du fer « zone fondue B » (tableau XXII) montre une purification très nette sauf en molybdène, la teneur en tête étant de 6,3 p. p. m., il y a eu, comme dans le cas de la « zone fondue horizontale », pollution suivie d'un effet de zone fondue. Le tableau XXIII montre les éléments non détectés dans les fers purs commerciaux, électrolytiques, de « zone fondue » et donne les limites de leur concentration.

TABLEAU XXI

Analyses d'échantillons de fer de haute pureté.

— Première colonne : Poudre de fer préparé par décomposition de fer carbonyle.

— Deuxième colonne : Fer déposé par électrolyse à partir d'une solution de la poudre de fer.

— Fer « zone fondue » C : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue ». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la zone : 20 cm/heure.

Nombre de passages : 12 passages sous hydrogène pur.

— Fer « zone fondue » D : Dans cette expérience le nickel a été éliminé avant traitement par « zone fondue » (extraction du chlorure ferrique par l'éther).

Éléments	Fer pur poudre	Fer déposé par électrolyse	Fer « zone fondue » Tête C	Fer « zone fondue » Tête D
Cuivre	3,3	1,5	3,3	4,8
Molybdène	15	2	37,5	5
Tungstène	1,33	0,3	0,3 à 0,5	0,03
Antimoine	0,23	0,05	0,03	0,002
Arsenic	0,11	0,03	0,4	0,002
Or	0,0002	0,0002	0,015	0,0002
Gallium	0,01	0,01	0,03	0,02
Chrome	< 0,01	< 0,01	0,5	< 0,1
Zirconium	0,8	0,5	1,2	1
Manganèse	0,08	1	0,5	≤ 0,5
Nickel	120	75	95	0,5
Zinc	1,4	0,1	0,1	0,1
Cobalt	0,22	0,1	0,7	0,25
Sodium	1,5	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XXII

Analyses d'échantillons de fer de haute pureté.

— FER « ZONE FONDUE » A : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue ». Nacelle de chaux. Vitesse de déplacement de la « zone fondue » : 3,4 cm/heure.

Nombres de passages $\left\{ \begin{array}{l} 16 \text{ passages sous argon.} \\ 11 \text{ passages sous hydrogène pur.} \end{array} \right.$

— FER « ZONE FONDUE » B : Fer électrolytique purifié par la méthode de la « zone fondue flottante » (barreau vertical) vitesse de déplacement de la « zone fondue » : 3,4 cm/heure.

Nombres de passages $\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ passages sous argon.} \\ 10 \text{ passages sous hydrogène pur.} \end{array} \right.$

Éléments	Fer « zone fondue » A		Fer « zone fondue » B	
	Tête	Queue	Tête	Queue
Cuivre.	0,5	1,5	0,7	3,4
Molybdène	4,5	15,5	6,3	14,5
Tungstène	0,02 à 0,06	0,4	0,45	3
Antimoine	0,002	0,02	0,001	0,04
Arsenic	0,002	1,45	0,001	0,07
Or.	0,0002	0,006	0,0001	0,002
Gallium	0,025	0,03	0,001	0,01
Chrome	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,2 à 0,5
Zirconium	1,2	< 0,5	1	< 0,5
Manganèse	0,3	≤ 0,3	0,1	≤ 0,3
Nickel.	20	220	50	190
Zinc	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Cobalt.	0,26	1,4 à 2	0,24	0,8
Sodium	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04

Note : Concentrations exprimées en p. p. m. (10^{-6}).

TABLEAU XXIII'

*Limites de détection des éléments non décelés,
exprimées en p. p. m. (10^{-6})
 $\sim 10^{12}$ n/cm²/sec.*

Mercure	0,01	Neodyme	0,01
Sélénium	0,01	Praséodyme	0,001
Tellure	0,05	Cerium	0,01
Uranium	0,002	Lanthane	0,001
Palladium	0,001	Thorium	0,002
Bismuth	0,1	Tantale	0,01
Argent	0,1	Hafnium	0,01
Indium	0,01	Cadmium	0,01
Scandium	0,01	Calcium	0,5
Yttrium	0,001	Strontium	0,5
Lutécium	0,0001	Potassium	0,01
Holmium	0,0001	Rubidium	0,01
Gadolinium	0,01	Césium	0,01
Terbium	0,001		
Samarium	0,0001		

On constate que les impuretés métalliques principales des échantillons de fer préparés par la méthode de la « zone fondue » sont le cuivre, le molybdène, le zirconium, le cobalt et le nickel : pour ce dernier élément il faut remarquer que sa concentration relativement élevée provient des hautes teneurs en nickel du fer de base (fer d'origine carbonyle) et de la très faible ségrégation de cet élément dans la purification par zone fondue. Dans certaines préparations si on élimine le nickel par un traitement préalable (extraction du chlorure ferrique par l'éther) on obtient un fer de « zone fondue » ayant une très faible teneur en cet élément (fer zone fondue D).

C. Dosages sur prises séparées. — Dans les échantillons de fer purs nous avons dosé séparément le chlore, le soufre et le phosphore. Le fer électrolytique déposé à partir d'une solution de chlorure peut contenir jusque 900 p. p. m. de chlore. Nos analyses ont montré que cet élément ne peut être éliminé complètement que par fusion du métal. Dans le fer de « zone fondue » la teneur en chlore est inférieure à 0,01 p. p. m.

Les teneurs en soufre et en phosphore du fer électrolytique préparé au laboratoire de Vitry sont respectivement de 4 p. p. m. et 0,25 p. p. m. Le traitement par « zone fondue » élimine ces impuretés ($S \leq 0,5$ p. p. m., $P \leq 0,02$ p. p. m.).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1^o Nous avons mis au point une technique d'analyse systématique que nous avons appliquée à l'aluminium et au fer. Cette méthode présente deux avantages essentiels, d'une part, on évite tous les risques de pollution par les réactifs et les récipients utilisés dans les séparations chimiques puisque les radioisotopes dosés sont créés, pendant l'irradiation, au sein de l'échantillon avant tout traitement chimique et que l'on effectue un décapage soigné de la surface du métal après l'irradiation. D'autre part, la sensibilité de la plupart des dosages est très grande ; ainsi, dans un flux de $2 \cdot 10^{12}$ neutrons/cm²/sec, nous dosons 0,0004 p. p. m. d'arsenic, 0,003 p. p. m. d'antimoine, 0,002 p. p. m. de thorium et d'uranium dans l'aluminium de haute pureté, mais la sensibilité de détection de ces éléments et des isotopes de certains éléments des terres rares est encore plus grande. Cependant, l'intérêt principal de cette méthode d'analyse est de permettre le dosage de 40 à 45 éléments sur une prise d'essais de l'ordre du gramme. Cette analyse d'un grand nombre d'éléments n'a été rendue possible que par la séparation en cascade des radioisotopes créés pendant l'irradiation en plus de 40 fractions analytiques. La plupart des radioisotopes sont ensuite isolés radiochimiquement purs et leur identification est obtenue simultanément par l'étude de la période de décroissance de leur radioactivité et du spectre de leur rayonnement γ .

2^o Dans le cas de l'aluminium industriel raffiné par double électrolyse nous avons pu confirmer les dosages classiques du cuivre, du fer et du zinc, mettre en évidence d'autres impuretés comme l'arsenic, l'antimoine, le manganèse, le scandium, identifier et doser les éléments du groupe des terres rares après séparation sur résine échangeuse d'ions. En outre, de nombreux éléments ne sont pas décelés et on peut en conclure que leur concentration est inférieure à la limite de détection.

3^o L'application de cette méthode d'analyse systématique à l'étude de la purification de l'aluminium par la méthode de la « zone fondue » a permis de montrer la grande pureté du métal obtenu. En outre, elle a mis en évidence le rôle très important que peuvent jouer de très faibles concentrations en certaines impuretés. Ainsi le manganèse et le scandium sont présents à de très petites concentrations relatives dans l'aluminium industriel (0,2 partie par million de manganèse et 0,5 partie par million de scandium pour 60 parties par million d'impuretés au total) mais l'analyse montre que leurs teneurs sont du même ordre de grandeur dans l'aluminium de « zone fondue » et ces éléments, non éliminés, constituent la plus grande partie des impuretés dosées.

4° En effectuant ces analyses nous pensons avoir pu obtenir un titre plus proche du titre réel des différents échantillons d'aluminium et nous confirmons le classement de ces échantillons par la mesure de la résistance résiduelle à basse température.

5° Dans le cas du fer pur, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre d'impuretés qui n'étaient pas dosées comme le molybdène, le tungstène, le chrome et constater par ailleurs la grande pureté de ce métal.

6° En appliquant cette méthode à des échantillons de fer de « zone fondue » nous avons pu contrôler la purification obtenue par la méthode de la « zone fondue » dans différentes conditions opératoires et en particulier mettre en évidence dans certains cas une pollution en molybdène par les nacelles.

7° En travaillant sur des prises séparées nous avons dosé le chlore, le baryum, le soufre et le phosphore. Nous avons ainsi pu montrer la présence de baryum dans les aluminiums raffinés par double électrolyse et son élimination par la méthode de la « zone fondue », constater l'absence de chlore et la présence de soufre et de phosphore à des concentrations de l'ordre de quelques parties par million. Nous avons pu montrer, dans le fer électrolytique, la présence du chlore et son élimination très rapide par fusion du métal. Le soufre et le phosphore, par contre, sont éliminés essentiellement par le traitement de « zone fondue » qui draine ces impuretés en queue du lingot.

*Centre d'Etudes
de Chimie Métallurgique, C. N. R. S.
15, rue Georges-Urbain, Vitry/Seine.*

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALBERT. — Thèse, juin 1955; *Annales de Chimie*, 1956, 13° série, **1**, 827.
- (2) Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *Radioisotope Techniques*. Proceedings of the Isotope Techniques Conference, Oxford, juillet 1951, vol. **2**.
- (2 bis) COMAR. — Use of ^{45}Ca in biological studies. *Nucleonics*, mars 1951, vol. **8**, n° 3, 26-27.
- (3) Robert S. ROCHLIN. — Fission cross sections for Threshold reactions. *Nucleonics*, 1959, n° 29, 54-55.
- (4) Donald J. HUGUES — *Pile Neutron Research*. Addison-Wesley Publishing Company, Cambridge, 1953, 60.
- (5) CORNISH. — A preliminary report on the determination of submicrogram quantities of individual rare earth by radioactivation using ion exchange separation. *A. E. R. E., C. R.* 1224. Harwell, 1956.

- (6) Seymour KATCOFF. — Fission product yields from U, Th, Pu. *Nucleonics*, 1958, vol. **16**, n° 4, 78-85.
- (7) FARHAN. — *Thèse Paris*, 1950.
- (8) J. I. HOFMAN et G. E. F. LUNDELL. — *J. Res. Bur. of Stand.*, 1939, **22**, 465.
- (9) WILKINSON et GRUMMIT. — Chemical separation of fission products. *Nucleonics*, septembre 1951, vol. **9**, n° 3, 54-55.
- (10) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Méthode moderne d'analyse quantitative minérale*. Masson, Paris, 1949.
- (11) MORRISON et FREISER. — *Solvent extraction in analytical chemistry*. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1957, 131-133.
- (12) FLAGG. — *Organic Reagents*. Interscience Publishers Inc., New York, 1948, 154-155.
- (13) NERVIK. — An improved method for operating ion exchange resin columns in separating the rare earth elements. *Journal of Physical Chemistry*, 1955, **59**, 690.
- (14) J. TALBOT. — *Thèse Paris*, 1955. Publications I. R. S. I. D., avril 1956, série A, n° 137.
- (15) F. MONTARIOL. — *Publications Ministère de l'Air*, n° 344, 1958.
- (16) J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C. R.* 1957, **244**, p. 1577.
- (17) Colloque sur les propriétés des métaux de très haute pureté, Paris, 12-14 octobre 1959. *Publ. C. N. R. S.*, 1960. 13, quai Anatole-France, Paris.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude en solution des valences inférieures
du niobium et du tantale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 octobre 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

